



TITLE:

# 鉛ビスマス酸バリウム超伝導薄膜 の製作とその基礎的性質に関する 研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

鈴木, 実

---

CITATION:

鈴木, 実. 鉛ビスマス酸バリウム超伝導薄膜の製作とその基礎的性質に関する研究. 京都大学, 1986, 工学博士

ISSUE DATE:

1986-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r5896>

RIGHT:

新 制
工
661
京大附図

明治文藝の発展とその歴史的研究  
その発展の歴史とその研究

佐 木 実



# 鉛ビスマス酸バリウム超伝導薄膜の製作と その基礎的性質に関する研究

鈴木 実





# 目 次

第1章 序 論 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の基本的性質 .....	3
1.3 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ に関する研究の背景 .....	6
1.4 本研究の目的と論文の構成 .....	8
第2章 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 酸化物磁器の製作方法とその超伝導性 .....	9
2.1 はじめに .....	9
2.2 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 磁器の製作 .....	10
2.3 $\text{BaPb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ 磁器の超伝導性 .....	21
2.3.1 測定方法 .....	21
2.3.2 $\text{BaPb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ 磁器の抵抗率と超伝導性 .....	23
2.4 $\text{Ba}_{1-y}\text{A}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 磁器の超伝導性 .....	23
2.4.1 $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 磁器の超伝導性 .....	24
2.4.2 Cs および Rb 置換 $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ 磁器の超伝導性 .....	29
2.5 ま と め .....	31
第3章 高周波スパッタ法による $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 超伝導薄膜の製作 .....	32
3.1 はじめに .....	32
3.2 スパッタ法による $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜製作 .....	32
3.2.1 スパッタ装置 .....	32
3.2.2 基板材料 .....	33
3.2.3 スパッタ用ターゲット .....	34
3.2.4 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜の堆積速度 .....	35
3.3 ターゲットの組成分析 .....	36
3.4 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜の組成分析 .....	38
3.4.1 AES 分析（厚み方向組成分布） .....	38
3.4.2 化学分析 .....	40
3.4.3 薄膜の蛍光X線分析（XFA） .....	40

3.4.4	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜組成とターゲット組成の関係	40
3.4.5	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜組成とスパッタ条件の関係	42
3.5	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> スパッタ薄膜の結晶性	46
3.5.1	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の結晶配向性	46
3.5.2	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の粒界構造	48
3.6	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の熱処理効果	50
3.6.1	熱処理方法	50
3.6.2	熱処理温度および時間依存性	51
3.7	考 察	53
3.8	ま と め	55
第4章	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の基礎的性質	56
4.1	はじめに	56
4.2	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の電気的性質	56
4.3	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の超伝導性	58
4.3.1	実験方法	58
4.3.2	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜 (x = 0.3)	58
4.3.3	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜 (x = 0.2, 0.25, 0.4) および Ba <sub>1-y</sub> Sr <sub>y</sub> Pb <sub>0.75</sub> Bi <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub> 薄膜	65
4.4	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の光学的性質	67
4.4.1	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の光吸収	67
4.4.2	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の光反射	71
4.5	考 察	72
4.5.1	酸素分圧の効果	72
4.5.2	熱処理効果と BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> のバンド構造	73
4.6	ま と め	74
第5章	高周波マグネトロンスパッタ法による BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 超伝導薄膜の製作	76
5.1	はじめに	76
5.2	実験方法	76
5.2.1	スパッタ装置およびターゲット	76
5.2.2	高周波マグネトロンスパッタ法による BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の堆積	77
5.3	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の組成分析	78

5.3.1	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の組成とスパッタ条件の関係	78
5.3.2	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜組成の径方向分布	80
5.4	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の結晶性	81
5.5	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の超伝導性	84
5.5.1	スパッタ条件依存性	84
5.5.2	膜厚依存性, 光学的性質および臨界電流密度	87
5.6	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜のエピタキシャル成長	89
5.6.1	高温基板ヒータ	89
5.6.2	エピタキシャル成長	90
5.6.3	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> エピタキシャル成長薄膜の性質	95
5.7	考 察	99
5.8	ま と め	101
第6章	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 酸化物超伝導体の電気伝導機構	102
6.1	はじめに	102
6.2	実験方法	103
6.3	BaPb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> の抵抗率およびホール係数	105
6.4	考 察	108
6.5	ま と め	110
第7章	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の粒界ジョセフソン接合	111
7.1	はじめに	111
7.2	実験方法	112
7.3	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜粒界の性質	115
7.3.1	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 粒界ポテンシャル障壁の成因と酸素の効果	115
7.3.2	粒界ポテンシャル障壁の解析	117
7.4	粒界ジョセフソン接合	120
7.4.1	粒界ジョセフソン接合の電流電圧特性	120
7.4.2	最大ジョセフソン電流	124
7.4.3	磁界依存性	126
7.5	考 察	127
7.5.1	粒界ジョセフソン接合の解析	127
7.5.2	BaPb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> O <sub>3</sub> の表面準位	134
7.6	ま と め	136

第 8 章	$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜のデバイスへの応用	137
8.1	はじめに	137
8.2	$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜と二次元網状配列ジョセフソン接合	137
8.3	十字形構造スイッチング素子	138
8.4	三端子構造素子	141
8.5	電磁波結合素子	142
8.6	ま と め	145
第 9 章	結 論	146
	謝 辞	148
	付 録	149
	文 献	152
	研究発表リスト	164



# 第1章 序 論

## 1.1 はじめに

超伝導は量子効果の巨視的発現であり、直流電気抵抗の消滅<sup>1)</sup>と完全反磁性現象（マイスナー効果）<sup>2)</sup>によって特徴づけられる。超伝導の理論説明は1957年 Bardeen, Cooper と Schrieffer (BCS)<sup>3)</sup>によってなされた。その後、Josephson<sup>4)</sup>はこれを基礎としてジョセフソン効果を予言し、翌年 Anderson と Rowell<sup>5)</sup>によって実証された。これを契機として超伝導研究は基礎科学のみならず、応用も含めて新しい科学技術分野の展望を開くことになった<sup>6)</sup>。また、これと併行して、超伝導の発見以来現在まで新超伝導物質の発見と超伝導材料の開発は続けられ、超伝導科学技術分野の裾野を拡げつつある<sup>7,8)</sup>。

超伝導の応用は多岐にわたる。応用の仕方により、大電流に関係する分野とエレクトロニクス分野に大別される。<sup>9,10,11,12)</sup>特にエレクトロニクス分野における超高速コンピュータへの応用はIBMによる精力的な研究開発によってこの数年間に飛躍的な進歩を遂げ<sup>13,14)</sup>、具体像が提示された<sup>15)</sup>。一方、技術的に未解決な問題も洗い出され、完成にはまだ時日を要する<sup>16)</sup>。しかしながら、半導体のこの分野における急速な進歩が衰えを見せていないとはいえ、超伝導素子はその高速スイッチング性と、そして何よりも、高速動作を生かす高集積化に必須な低消費電力性という最大の特長のために、将来の非ノイマン形コンピュータ論理素子を実現するのに最も近い位置を占めていることに疑いはない。

ジョセフソンコンピュータ実現の大きな障害はジョセフソン論理素子の入出力利得が小さいこと、および確率的パンチスルーが存在することである。そのため回路設計のマージンが小さくなり、ジョセフソン接合特性のバラツキを小さく抑えることが必要となる。しかし、これは現在の接合形成技術（プラズマ酸化法）<sup>17,18,19)</sup>を含むプロセス技術では容易ではない。また、4.2 Kと室温間の温度サイクルによる劣化防止も見通しが得られたが<sup>20)</sup>、完全解決には至っていない。将来増幅機能を有する新超伝導機能素子が開発され、これらの障害が克服されれば超伝導コンピュータは現実のものとなるであろう。

現在最も開発が進んでいる磁束量子結合形ジョセフソン論理回路とは別に、準粒子を制御する非平衡超伝導（非ジョセフソン効果）三端子論理素子（QUITERON）<sup>21)</sup>や、磁束量子を担体とするジョセフソン接合線路による生体知能類似論理素子の研究も進められている<sup>22-28)</sup>。これ

らの研究はジョセフソンコンピュータをさらに超えるものを狙っているものである。

エレクトロニクス分野におけるもう一つ応用は交流ジョセフソン効果によるマイクロ波検出器やミキサーである。<sup>12)</sup> 100 GHz 以上の発振器<sup>29)</sup>の研究も進められており、将来新しい周波数領域を開拓するであろう。ジョセフソン素子による電圧標準<sup>30, 31)</sup>や高速サンプリング技術<sup>32-34)</sup>はすでに実用化段階に入っている。

現在開発中の、あるいは研究対象である超伝導応用デバイスは、現時点で存在する超伝導材料とそれに付随する薄膜および素子形成技術の上に成立っている。新しい超伝導材料の発見、その薄膜形成技術の開発、それを用いた素子形成技術の開発は超伝導素子の特性向上をもたらす、あるいは新しい超伝導応用デバイスの発明を促すことになる。あるいは逆に、新しい超伝導デバイスの発明は新しい特性の超伝導材料発掘を促すであろう。例えば、非平衡超伝導素子<sup>21)</sup>は低キャリア濃度超伝導材料の開発を刺激しつつある。このように、超伝導応用は新しい超伝導材料の開発とそれらの薄膜および素子形成技術に支えられているといえる。

一方で、超伝導転移温度  $T_c$  を高くする研究も精力的に進められている。<sup>35-37)</sup>  $T_c$  が仮に液体窒素温度以上に達すれば超伝導磁石など大電流を用いる分野に計り知れない影響を及ぼすのみならず、一つの工学分野を形成するであろう。しかし、BCS 理論の範囲内であれば  $T_c$  は 30 K を超えないことが予想され、<sup>38)</sup> BCS 理論とは異なる超伝導機構による高  $T_c$  の実現が求められている。BCS 理論以外の超伝導機構として多くの提案があったが、現在までそれを確証する超伝導物質は見出されていない。CuCl<sup>39)</sup>、CdS<sup>40)</sup>、Nb-Si<sup>41)</sup> 系において 70 K ~ 180 K 程度の  $T_c$  の存在を暗示する現象も見出されたが、根拠となる超伝導機構が不明であり、いずれも再現性と信頼性に乏しい。高  $T_c$  を実現するためには、したがって、BCS 以外の理論にもとづく超伝導物質を見出し、その機構を解明することが前提となる。最近になって、UBe<sub>13</sub><sup>42)</sup> や CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>43)</sup> においてスピン三重項超伝導<sup>44)</sup>の可能性が見出されたのは、その曙光と考えられる。

本論文は、ペロブスカイト構造を有する低キャリア濃度酸化物超伝導体鉛ビスマス酸バリウム BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> を対象として、超伝導デバイスへの応用を目的にその薄膜製作手法を確立し、得られた薄膜の基礎的性質を明らかにし、そこから得られた新しい知見をもとに電気伝導機構の一端を明らかにするとともに、あわせて超伝導素子への応用に関して得られた研究成果をまとめたものである。

## 1.2 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>の基本的性質

BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BPB)<sup>45)</sup>はBaPbO<sub>3</sub><sup>46-50)</sup>とBaBiO<sub>3</sub><sup>45,51-57)</sup>の固溶体でペロブスカイト形結晶構造を有する。X線回折<sup>58,59)</sup>および中性子線回折<sup>58)</sup>の結果から得られたBPBの結晶系は  $0 < x < 0.05$  で斜方晶系,  $0.05 < x < 0.35$  で正方晶系,  $0.35 < x < 0.9$  で再び斜方晶系  $0.9 < x < 1.0$  で単斜晶系と組成によって変化する。図 1.1 に BPB の結晶系の基本単位胞を, 図 1.2 に各組成に対する格子定数を示す。BPB は  $x = 0$  付近で黒色を呈し,  $x$  の増加と共に青黒色となり  $x > 0.6$  では褐色味を加え,  $x = 1.0$  近傍では黄金色となる。

BPB は  $x < 0.35$  の組成範囲で超伝導を示す。<sup>45,50,60-63)</sup> 超伝導転移温度  $T_c$  は  $x = 0$  の  $T_c = 0.46$  K から  $x = 0.3$  の最高値13K まで組成  $x$  とともに上昇する。<sup>45,63)</sup>  $x > 0.3$  では  $T_c$  は急激に減少し,  $x = 0.35$  近傍で超伝導性を失う。<sup>63)</sup> BPB の電気伝導は  $x < 0.3$  で金属電気伝導,  $0.3 < x < 1.0$  で半導体的な電気伝導を示す。電気抵抗率は  $x$  の増加と共に大きくなる。図 1.3 に組成  $x$  に対する  $T_c$  および抵抗率を示す。図 1.4 に LAPW (linear-augmented-plane-wave) 法によって計算されたBPBのバンド構造<sup>65-67)</sup>を示す。フェルミレベルはO 2p電子とPb, Bi の6s電子による混成した10個のバンド(ten bands)内に存在している。フェルミレベルにおける状態密度は非常に小さい。

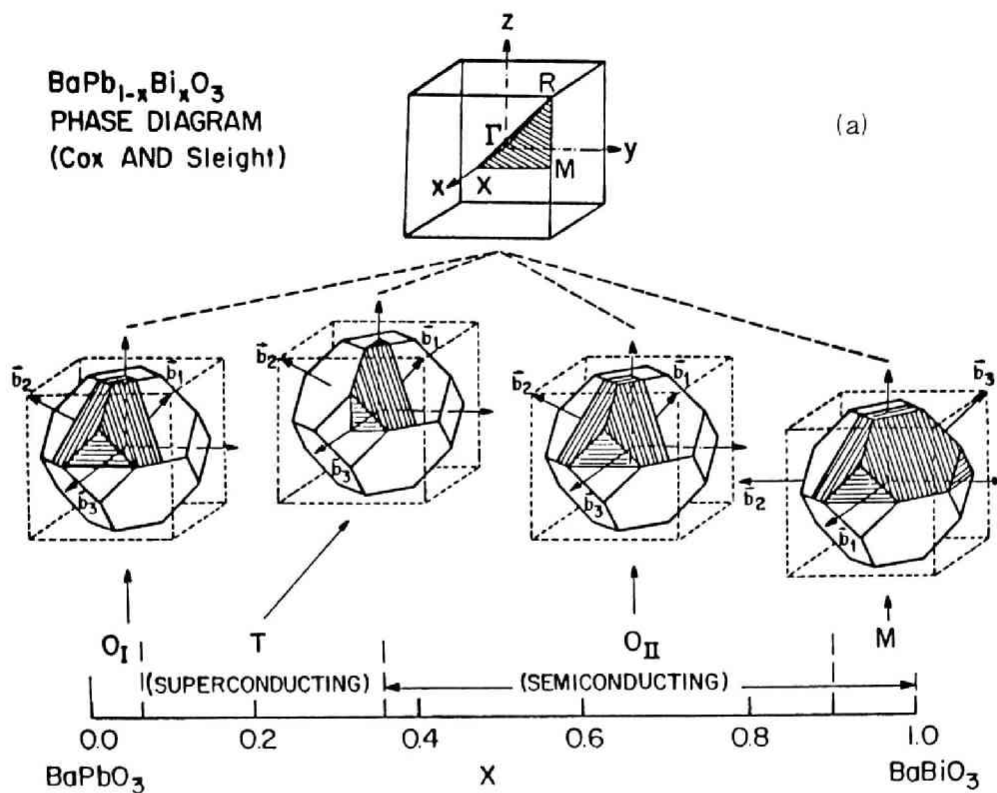


図 1.1(a) BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の結晶系。O<sub>I</sub>, O<sub>II</sub> は斜方晶系, T は正方晶系, M は単斜晶系を指す。(Mattheiss と Hamann<sup>67)</sup> による)

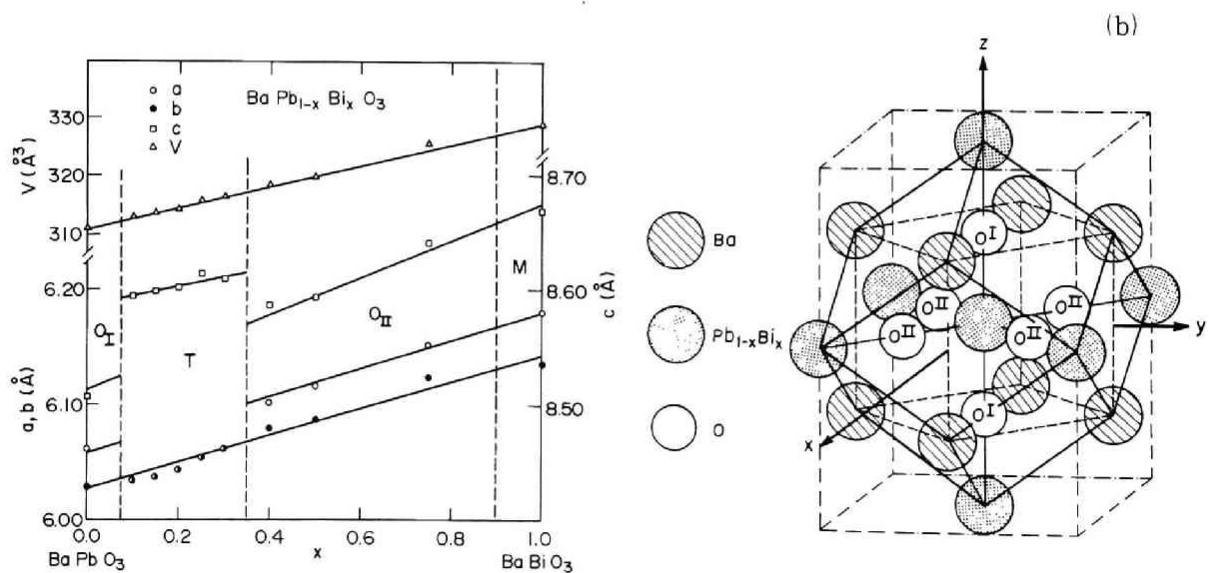


図 1.2 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の格子定数  
(Cox と Sleight<sup>58)</sup> による)

図 1.1(b) BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の基本単位胞

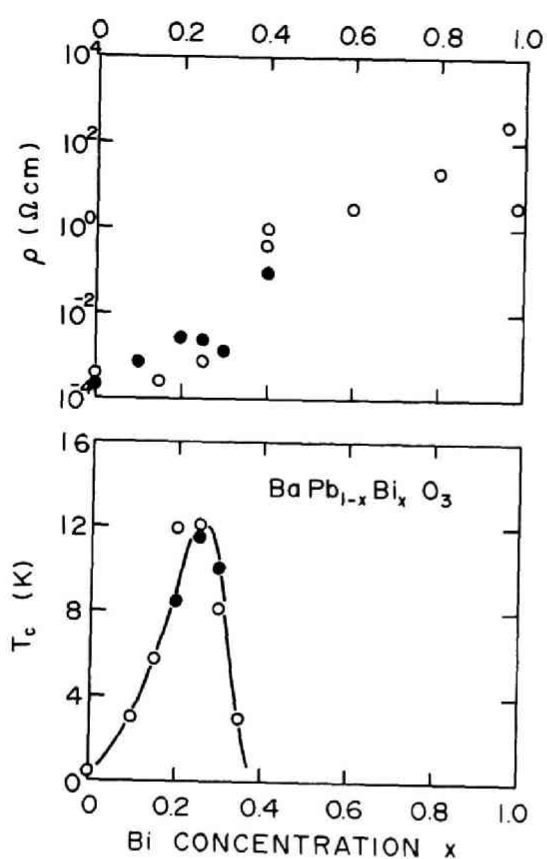


図 1.3

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  の抵抗率 (室温) と  $T_c$

(●は本研究, ○は文献 50, 60-63, 68, 69 による)

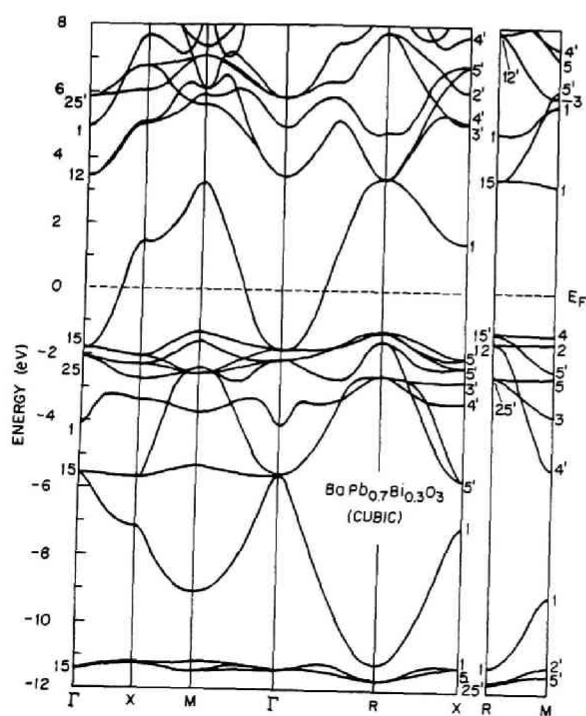


図 1.4

LAPW法による  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$

のバンド構造

(Mattheiss と Hamann<sup>66)</sup> による)



### 1.3 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>に関する研究の背景

本節では本研究開始以前からの BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> に関する研究結果を概説することにより、BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> に関する研究の背景を示し、本研究の位置付けを明らかにする。

BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (以後 BPB と略す) は、1975 年 DuPont の Sleight によって、ペロブスカイト構造を有する BaPbO<sub>3</sub> と BaBiO<sub>3</sub> の固溶体として発見された。<sup>45)</sup> BaPbO<sub>3</sub> とその金属電気伝導性はそれに先立ち Nitta ら<sup>46)</sup> により 1965 年に発見されていた。一方、BaBiO<sub>3</sub> は抵抗率の活性化エネルギーが約 0.2 eV の半導体である。<sup>45)</sup> BPB の超伝導は  $0.05 \leq x \leq 0.3$  の組成範囲で見出された。その時点では  $T_c$  は最高 13 K に達するが超伝導転移幅は非常に広いものであった。その後、Bogatko<sup>50)</sup> により  $x = 0$  すなわち BaPbO<sub>3</sub> も  $T_c = 0.46$  K の超伝導を示すことが明らかにされた。さらに Thanh<sup>63)</sup> らによって  $x = 0.35$  においても超伝導を示すことも明らかにされた。Thanh らはさらにホール測定によりこの物質のキャリア濃度がたかだか  $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  程度であり、通常の金属に比較すると 1 桁以上小さい低キャリア濃度超伝導体であることを明らかにした。

BCS 理論によれば、 $T_c = 1.14 \theta_D \exp(-1/N(0)V)$  と近似することができる。<sup>70)</sup> ここで  $\theta_D$  はデバイ温度、 $N(0)$  はフェルミ面における状態密度、 $V$  は電子フォノン相互作用係数である。一般に  $N(0)$  が大きいほどキャリア濃度  $n$  も大きい。また、 $\theta_D$  は BPB の構成元素が Ba, Pb, Bi と重元素であるため通常の金属の  $\theta_D$  よりも小さく、 $n$  も上述したように 1 桁以上小さい。したがって BCS 理論からは  $T_c$  は非常に低いことが予想される。実際、同じ低キャリア濃度の超伝導体である縮退 SrTiO<sub>3</sub> では  $T_c$  はたかだか 0.5 K である。<sup>71, 72)</sup> ところが、BPB の場合、 $T_c$  は最高約 13 K に達することからその超伝導発現機構について大変興味を持たれた。一方、Methfessel ら<sup>73)</sup> は BPB の比熱測定を行い、超伝導転移時の比熱の異常がこの物質において見出されなかったことを報告した。これを契機として BCS 理論によらない超伝導機構の存在が BPB に関して提唱されることになった。例えば、界面超伝導、<sup>74)</sup> プラズモン超伝導、<sup>75)</sup> あるいは不均一な組成ゆらぎによる金属層の析出などが示唆された。<sup>68, 74)</sup>

一方、BPB の電気伝導に関しても問題が洗い出された。BaPbO<sub>3</sub> の金属電気伝導は Pb の 6s バンドと O の 2p バンドが縮退して生じている。<sup>45, 65, 66)</sup> 縮退の幅がわずかであるため、フェルミ準位における状態密度は小さくキャリア濃度は  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度である。一方、BaBiO<sub>3</sub> はバンド理論から推論すれば 1 分子当たり、6s 電子が 0.5 個伝導帯に残るため金属電気伝導にならなければならないが、<sup>66, 76)</sup> 実際には半導体である。なぜ半導体になるのかという BaBiO<sub>3</sub> の電気伝導に関しては現在まだ定説はない。BaPbO<sub>3</sub> と BaBiO<sub>3</sub> の固溶体である BPB は  $x < 0.3$

で金属的な電気伝導を示しその範囲内でキャリア濃度は  $x$  と共に  $\sim 3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  まで一様に増加する。<sup>62, 63)</sup>  $x = 0.3$  付近でキャリア濃度は急激に減少し金属半導体転移を起こす。この組成に伴う金属半導体転移にも十分な解釈はまだ与えられていない。

ベル研究所の Rice と Sneddon<sup>77, 78)</sup> は  $\text{BaBiO}_3$  では電子が Bi イオンへ強く局在する傾向を有するために、空間的な電荷不均衡が生じて、二電子局在となり（すなわち  $\text{Bi}^{3+}$ ），その結果  $\text{Bi}^{3+}$  と  $\text{Bi}^{5+}$  の結晶内配置が秩序化し副格子を形成するという説を提唱した。それによれば実空間での対形成は  $k$  空間での対形成を阻害するためにクーパー対形成が行われず、超伝導にはならない。また、副格子形成による格子定数の倍周期化のため Bi の 6s バンドは分離し半導体となる。Bi を Pb で置換することにより、Bi イオンへの電子局在傾向（実空間での対形成）は減少し、Pb が 65% に達すると完全に消滅して金属伝導に変わり超伝導を示すようになる。しかしながら、この実空間対形成説も実証されていない。Wertheim ら<sup>79)</sup> は XPS による実験を基に  $\text{BaBiO}_3$  の Bi イオンはむしろ全て同じ電子配位を有することを結論している。

BPB のバンド計算はベル研究所の Mattheiss と Hamann<sup>65-67)</sup> によってなされた。計算結果から、BPB のフェルミレベルは Pb または (Pb, Bi) の 6s 電子と O 2p 電子の混成によるバンド (ten band) に存在し、状態密度が通常の金属に比較し 1 桁以上小さいことが裏付けられた。しかし、 $x = 0.3$  における金属半導体転移や  $\text{BaBiO}_3$  の半導体性に十分な解釈を与えることには成功せず、このバンド計算の上に立って新たにイオンの変位に伴う電子の変形エネルギーを考慮した breathing mode 格子振動を導入して説明を試みている。

Tani ら<sup>75)</sup> は BPB のゼーベック係数を測定し BPB 系には質量の大きい正孔が存在する可能性を指摘し、BPB におけるプラズモン超伝導の可能性を示唆した。また、Tajima ら<sup>80)</sup> は赤外反射測定でプラズマ周波数を求め、ホール係数によるキャリア濃度を併用して電子の有効質量を求めた結果、 $0.5 \sim 0.8 m$  ( $m$ : 自由電子質量) と予想外に小さく伝導帯のバンド幅が広いことを指摘した。

ベル研究所の Batlogg ら<sup>69, 81)</sup> は BPB 単結晶のトンネルスペクトロスコピーを測定しフォノンスペクトルを検討した結果、BPB ではエネルギーの低いフォノンの密度が高いことから、ソフト・フォノンの存在を示唆した。また、BPB は特殊な特性を有しているとはいえ BCS 理論で説明可能であること、すなわち BCS 超伝導体である強い可能性を主張した。一方、Bogatko と Venevtsev<sup>82)</sup> は BPB 単結晶表面に金属との接触による表面障壁層を形成し、誘電率温度依存性と  $D-E$  ヒステリシスを観測し、BPB が強誘電体であること、強誘電臨界温度が最も低くなる組成において超伝導転移温度が高くなること、したがって強誘電性と超伝導性が BPB では共存しているらしいことを主張した。

BPB に関する研究は以上のように物理的に興味深い問題に富み、現在も精力的に進められている研究が、また新たな興味深い問題を提起しつつある。<sup>83-98)</sup>

BPB が発見された当初、BPB は通常の磁器製法によって合成されていた。<sup>45, 60, 99)</sup> その後ホットプレス法による磁器試料が得られ、<sup>63, 100)</sup> それに伴い実験結果の品質も高くなった。また、単結晶成長もフラックス法を用いて成功したが、<sup>82, 101-104)</sup> 一部の物理測定を除き全ての測定に供し得るほど十分な大きさの結晶は現在得られていない。

BPB の薄膜はペンシルバニア州立大学で Gilbert ら<sup>64, 105)</sup> がスパッタ法により試みている。しかし実質的に薄膜形成というよりはむしろ、Gilbert らのいうように、厚さ 40~50  $\mu\text{m}$  の粗い表面のいわば厚膜の形成にとどまった。これらの厚膜は、超伝導転移幅が非常に広くかつ完全に転移するものが少ないという状態であった。また、レーザー蒸着法による薄膜製作も試みられているが、<sup>106)</sup> 特性はまだ十分ではない。

#### 1.4 本研究の目的と論文の構成

本研究は、低キャリア濃度で構造敏感性を有する酸化物超伝導体  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  による新しい超伝導デバイス開発をねらいとして、電子材料としての基礎的性質を明らかにし、デバイスへの応用の可能性を開拓してゆくことを目的としている。そのために、まずデバイス化に必須な薄膜化を達成し、その基礎的な性質を明らかにした。また、薄膜化することにより粒界ジョセフソン接合が発見された。これは半導体的性質と超伝導性とを同時に具備する物質によって見出されるものであり、その機構を明らかにした。また、単結晶薄膜を得ることにも成功し、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  の電気伝導機構の一端を明らかにした。本論文はこれら一連の成果をまとめたものである。

以下に本論文の構成を示す。第2章ではホットプレスした磁器における超伝導性の組成依存性と Ba サイトへの各種元素の置換効果や、本研究で見出された新しい超伝導組成等について述べる。第3章では通常の高周波スパッタ法による薄膜製法と得られた薄膜の組成および結晶性について述べる。第4章は第3章で得られた BPB の多結晶薄膜の超伝導性と光学的性質について述べる。第5章は高周波マグネトロンスパッタ法による BPB 薄膜の製作、BPB 単結晶薄膜のエピタキシャル成長、および得られた薄膜の諸性質について述べる。第6章では第5章で得られた BPB 単結晶薄膜によるホール測定の結果から、BPB における酸素欠陥と電子の局在および金属半導体転移について議論する。第7章では BPB 多結晶薄膜における粒界ジョセフソン接合の性質を明らかにし、その成因について述べる。第8章では粒界ジョセフソン接合の応用例について述べる。第9章には得られた成果をまとめ結論とした。

## 第2章 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 酸化物磁器の製作方法とその超伝導性

### 2.1 はじめに

1982年に勝井ら<sup>101, 102)</sup>によって、そして少し遅れて Remeika ら<sup>104)</sup>によって BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BPB) の単結晶育成が成功するまで、BPB に関する実験はすべて磁器の試料を用いて行われてきた。また、得られた単結晶の大きさも高々 2 mm 程度であるので、まだ磁器試料による実験も多くなされている。特に、BPB 系酸化物超伝導材料における超伝導性の組成依存性や置換効果等を検討するには磁器試料にたよる必要がある。また、磁器製作の手法は例えばフラックス法による単結晶育成<sup>101, 102)</sup>の際にも用いられる。

BPB の超伝導性に関する報告は多くは通常焼成法による磁器を用いている。しかし BPB の電気伝導を議論するには、粒界の影響を極力避けるためにも、ホットプレス法によって製作した磁器試料を用いることが好ましい。実際、Thanh ら<sup>63)</sup>および著者ら<sup>100)</sup>はホットプレス法を用いて BPB 試料を製作し、以前報告されていた通常焼成 BPB 磁器よりも超伝導転移幅の小さい良質の磁器試料を製作して実験を行っている。

本章ではホットプレス法による BPB の磁器製作法について述べ、この手法を用いてペロブスカイト構造 BPB の A サイト (Ba の位置)、B サイト (Pb や Bi の位置) を各種イオンで置換した BPB 系磁器試料の超伝導性について述べる。

本研究で製作した磁器の組成は次に示す 3 種の系列に区分される。

#### (1) BaPb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 系

$$M = \text{Bi}^{3+(5+)}, \text{Sb}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$$

$$(x = 0.1, 0.2, 0.3)$$

#### (2) Ba<sub>1-y</sub>A<sub>y</sub>Pb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> 系

$$A = \text{Rb}^{+}, \text{Cs}^{+}$$

$$(y = 0.1, 0.2)$$

#### (3) Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 系

$$(x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3; y = 0, 0.1, 0.2, \dots 0.9, 1.0)$$

(1) の組成検討の目的は、B サイトを Pb<sup>4+</sup> と価数の異なる種々のイオンで置換することにより原子価混合状態 (mixed valence state) を形成し、それによる電子の局在と超伝導の関係

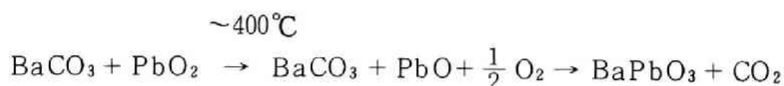
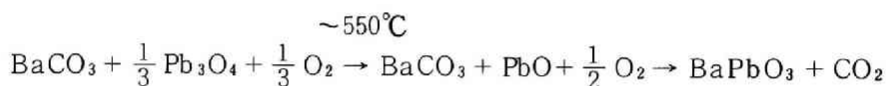
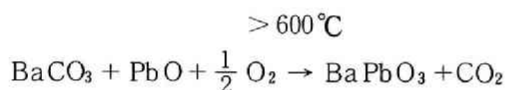
を検討することである。

(2)及び(3)の組成検討の目的は、Aサイトを置換することにより格子定数を変化させ、格子定数と超伝導性質の関係を検討することである。

## 2.2 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 磁器の製作

### (1) 調 合

原料粉末はBaCO<sub>3</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SrCO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (以上関東化学製, GR級), Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以上高純度化学研究所製99.9%以上)を用いた。原料粉末は2.1節に記した組成になるように秤量配合した。ただしPbOとBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点はそれぞれ880℃と860℃で、仮焼温度が800℃程度になると蒸気圧が高くなり、PbとBiが上記組成より少なくなる恐れがある。そのため、PbO (PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>も同じ)とBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、後に述べる仮焼条件等を考慮の上、それぞれ4モル%ずつ過剰に秤量した。PbO<sub>2</sub>やPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>をそれぞれ単独に使用した場合とPbO+Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PbO/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>=1/3)を使用した場合もあるが、結果に差はなく、いずれの場合も下記のような反応式に従ってペロブスカイト酸化物が生成すると考えられる。



### (2) 混 合

混合はめのう石を入れたポリエチレンポットの中に上記秤量原料粉末を入れ、イオン交換蒸留水でポットの約 $\frac{2}{3}$ まで満たし約6時間回転して混合した。ただし、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は水溶性であるので、混合媒体にはエチルアルコールを使用した。

### (3) 仮 焼

混合した粉末をろ過し、赤外線ヒータで終夜乾燥した後、800℃以上で仮焼し、ペロブスカイト反応生成物(黒色)を得た。空气中アルミナ坩堝中での仮焼はBaCO<sub>3</sub>, PbOの未反応物を多く残した。また温度を急上昇(200℃/h)した場合にも同じ未反応物(黄色)が残った。温度を急に上げると、PbOの一部が溶けだし、内部に、BaCO<sub>3</sub>の未反応物が



多く残りやすいこともわかった。そこで、種々検討した結果、図 2.1 に示す温度プログラムに沿って、酸素雰囲気中（1 ℓ/min）で仮焼を行った。粉末は 50mmφ、10~20mmのディスクに軽い圧力（<10kg/cm<sup>2</sup>）で成形した後 ZrO<sub>2</sub> セッター上におき雰囲気炉の炉芯管に入れた。図 2.1 でゆっくり温度をあげるのは、BaPbO<sub>3</sub>系への反応が 500℃程度から始まり、かつこの反応が極めて緩やかであるため、PbOの融点に達するまでに十分に反応を進行させておくためである。また酸素雰囲気中で仮焼したのは、前項で述べたように反応には十分な酸素が必要であり、空気中では全部が反応しきらないためである。以上の方法により原料粉末が完全に反応して、生成物がペロブスカイト構造になることをX線回折で確認した。

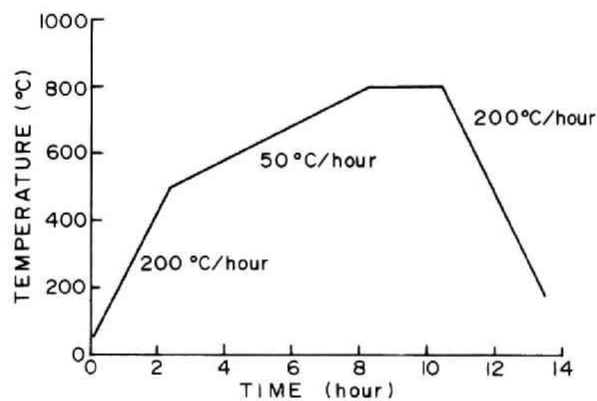
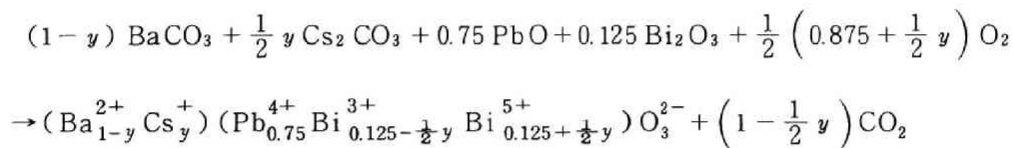


図 2.1 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 生成のための仮焼温度プログラム

一方、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>やCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加したBPB系の試料製作は上記の仮焼工程一回では不十分で、半分程度が未反応物として残る。例えばCs置換試料の場合、



という反応過程で生成すると考えられ、置換量に比例して多くの酸素を必要とし、かつBi<sup>5+</sup>のイオンの割合が増えるため、反応を容易に進行させるためには高い酸素分圧が必要となる。

逆に、例えば、Ba<sup>2+</sup>を3価のイオンで置換する場合、あるいはPb<sup>4+</sup>を5価のイオンで置換した試料を合成する場合には、同様の反応は比較的容易に進行する。

#### (4) 粉 碎

得られた反応生成物を擂壊機で約30分粉碎した。

## (5) ホットプレス

粉末20~30 g を 24 mm $\phi$  金型を用いて 5 t でコールドプレスした。バインダを使用した場合は 600 $^{\circ}\text{C}$  4 h 空気中で加熱しバインダをとばした。成型した粉末を図 2.2 の様に安定化  $\text{ZrO}_2$  (MgO を添加した  $\text{ZrO}_2$  で高温での結晶転移が抑圧される。黄色) または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末で包み内径 40 mm $\phi$  のアルミナ型に入れてホットプレスした。ホットプレスの際の温度プロファイルと圧力プロファイルを図 2.3 に示す。ホットプレスは酸素雰囲気中 (1  $\ell/\text{min}$ ) で行った。

測定用試料 (例えば 2.8 mm  $\times$  0.8 mm  $\times$  23 mm 程度) は得られたインゴットから切り出した。

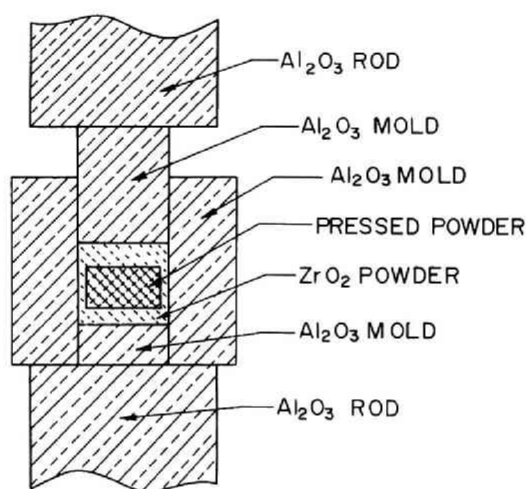


図 2.2 ホットプレス用のアルミナ型と試料の配置

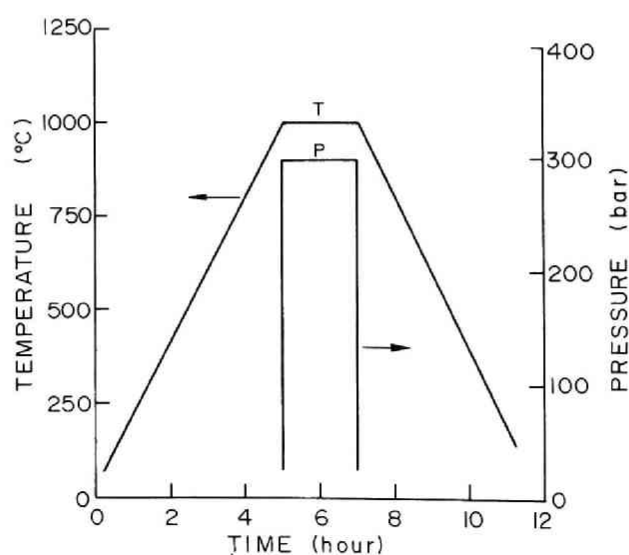


図 2.3 ホットプレス時の温度と圧力プロファイル

表 2.1 はこのようにして得られた  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  磁器（最終的に  $880^\circ\text{C}$  で焼成したもの）の化学分析結果で、ほぼ化学量論組成であることを裏付けている。

図 2.4 には  $900^\circ\text{C}$ 、2 h、300 bar の条件でホットプレスして製作した  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  磁器の破断面の SEM 写真を示す。得られた磁器は粒径の比較的揃った  $5\sim 10\mu\text{m}$  径の結晶粒から構成されていることがわかる。ただし、この値は通常の磁器 ( $20\sim 30\mu\text{m}$ ) に比較すると小さい値であり、焼成による結晶粒の成長が十分ではないと考えられる。結晶粒の成長の観点に立てば焼成温度を高くすれば良いが、高温では蒸発が著しくなり空孔数が増え、すが入ることなどのために結果的に緻密な磁器は得られなかった。磁器の密度は最高で理論密度の 93% まで達することができた。一方、ホットプレスしない通常焼成の BPB 磁器の場合は 80% 前後であった。

表 2.1  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  磁器の化学分析結果

項 目	組 成
仕込み組成	$\text{Ba}(\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})_{1.04}\text{O}_3$
焼 成 後	$\text{Ba} \text{ Pb}_{0.753}\text{Bi}_{0.247}\text{O}_3$

注 試料は塩酸、硝酸で溶解

Ba : 重量法と EDTA 滴定法 (EDTA : エチレンジアミン四酢酸)

Pb, Bi : EDTA 滴定法

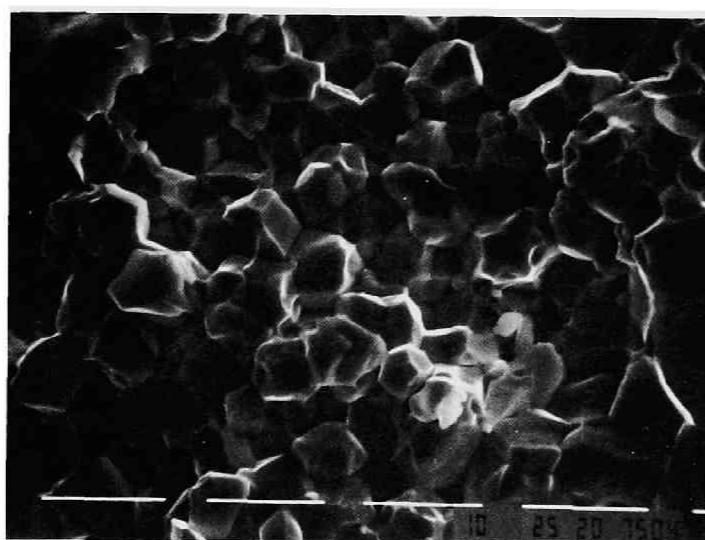


図 2.4 ホットプレスした  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  磁器破断面の SEM 写真。

ホットプレス条件は  $900^\circ\text{C}$ 、2 h、300 bar。白線の長さが  $10\mu\text{m}$  に相当する。

(6) 示差熱分析 (DTA)

$\text{BaCO}_3$  と  $\text{PbO}$  (または  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ) および他の成分  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等との反応を調べるために DTA を行った。その結果を図 2.5 ~ 図 2.8 に示す。昇温は空气中で  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で行った。図 2.5, 図 2.6 および図 2.7 はそれぞれ原料粉末である  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  および  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の DTA 結果である。 $\text{BaCO}_3$  では  $800^\circ\text{C}$  と  $970^\circ\text{C}$  において結晶転移による吸熱ピークがみられる。 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  では  $580^\circ\text{C}$  付近から  $\text{PbO}$  への分解と  $880^\circ\text{C}$  における溶解に対応するピークが存在する。また  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  では  $710^\circ\text{C}$  における結晶転移と  $820^\circ\text{C}$  における溶解に対応する吸熱ピークが存在する。一方, 図 2.8 は反応過程を調べるために, 種々の混合粉末に関して DTA を測定した結果である。これからペロブスカイト酸化物への反応は  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  から始まることがわかる。しかし  $800^\circ\text{C}$  以上でも  $\text{BaCO}_3$  の結晶転移がみられることと  $\text{PbO}$  の溶解がみられることから反応は非常に遅いと考えられる。 $800^\circ\text{C}$  以上になると吸熱反応が進んでいるがこれは,  $\text{BaPbO}_3$  系ペロブスカイト酸化物への反応とさらに  $\text{PbO}$  の蒸発が考えられる。そのため  $\text{BaCO}_3$  が未反応のまま残り,  $900^\circ\text{C}$  以上においても,  $970^\circ\text{C}$  における  $\text{BaCO}_3$  の結晶転移の吸熱がみられる。

このように  $\text{BaPbO}_3$  系ペロブスカイト酸化物は反応が非常に遅いために, 空气中で反応を完了させるためには  $800^\circ\text{C}$  以下の温度に長時間保つ必要があり (約 50 h 以上と考えられる) 効率が悪い。本研究では反応時間を短縮し, かつ反応生成物の均一化を図るために, 酸素雰囲気中で仮焼した。

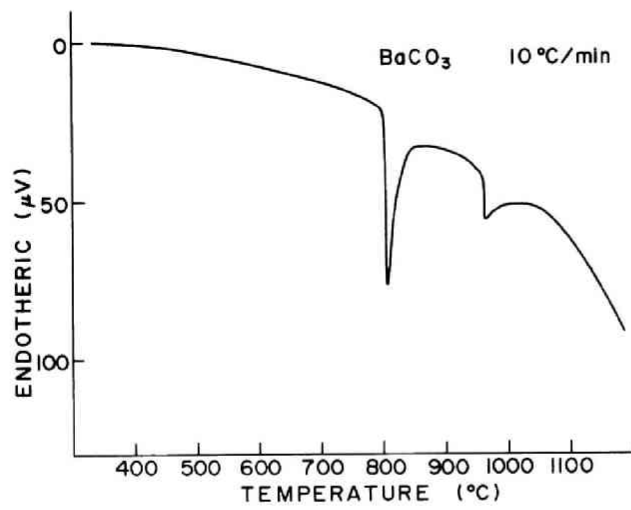


図 2.5

$\text{BaCO}_3$  の DTA 結果

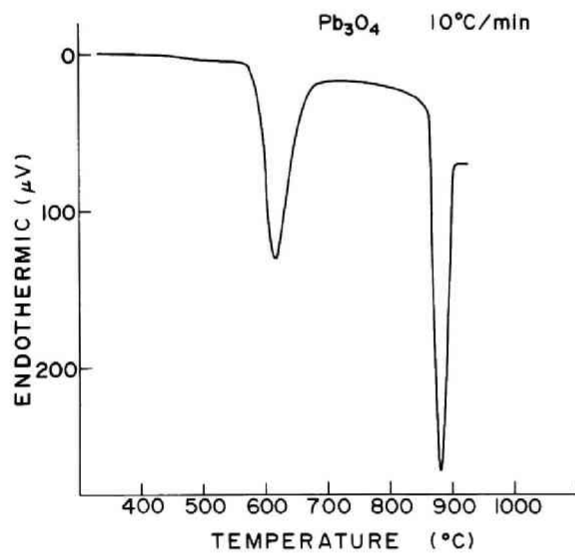


図 2.6

$\text{Pb}_3\text{O}_4$  の DTA 結果

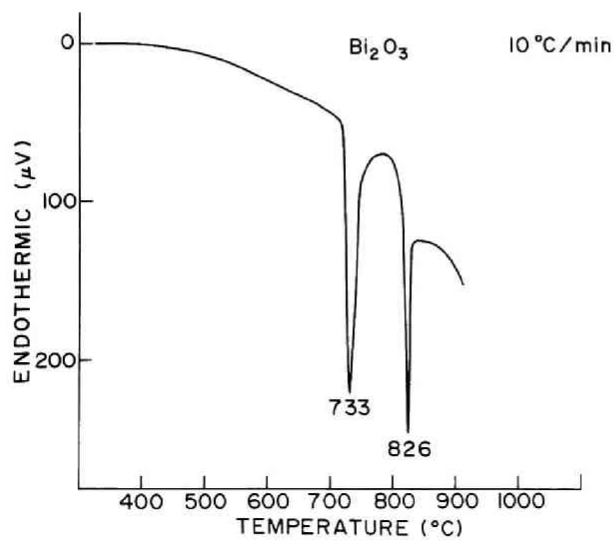


図 2.7

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  の DTA 結果



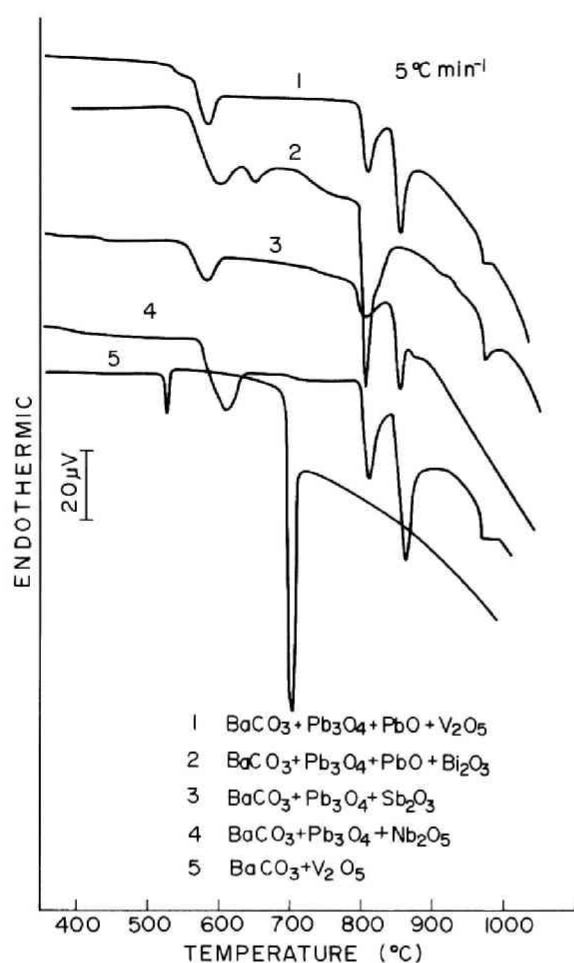


図 2.8

BPB 粉末合成のための原料  
混合粉末の DTA 結果

#### (7) X線回折

ペロブスカイト構造になる反応が完了し、単相になっていることの確認はX線回折によって行った。また格子定数の計算は各回折ピークについて

$$\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}$$

をプロットし、 $\theta = 180^\circ$  に対して最小二乗法を用いて外挿することにより求めた。 $2\theta$  の範囲は  $140^\circ \sim 60^\circ$  である。

#### (8) $\text{BaPb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ 酸化物

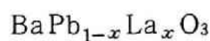
$\text{M} = \text{Bi}$  の場合には Sleight ら<sup>45)</sup> の報告のように格子定数が  $x$  とともに増加するが  $\text{M} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$  の場合には置換はするが、格子定数はほとんど変化しない。これは、 $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  および  $\text{Ta}^{5+}$  のイオン半径から考えて妥当である (表 2.2)。

一方、V は置換せず  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$  が生成し、残りは  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  および  $\text{BaPbO}_3$  になっていることがわかった。

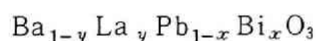
表 2.2 イオン半径

イオン	イオン半径( $\text{\AA}$ )
$\text{Pb}^{4+}$	0.78
$\text{Bi}^{3+}$	1.02
$\text{Sb}^{3+}$	0.76
$\text{La}^{3+}$	1.05
$\text{V}^{5+}$	0.54
$\text{Nb}^{5+}$	0.64
$\text{Ta}^{5+}$	0.64

La の場合には第二相の析出がわずかにみられた。これは B サイトへの置換を目的とした配合のための化学式が



であったが、La による A サイトと B サイトの同時置換が生じペロブスカイト以外の第二相が生成したためと考えられる。一方、北沢ら<sup>140)</sup>は BPB に対し



の配合式によって A サイト置換を確認しており、BPB においては La による A サイト置換は可能である。

#### (9) $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{PbO}_3$ 固溶体

X線回折により、 $\text{BaPbO}_3$  と  $\text{SrPbO}_3$  は全領域で固溶することがわかった。この固溶体の格子定数を図 2.9 に示す。 $y = 0$  および  $y = 1$  では斜方晶であるが、 $0.1 < y < 0.7$  で立方晶に極めて近い結晶構造を有する。ただし、この部分の組成においても立方晶 c 軸の 2 倍の面からのブラッグ反射が極めてわずかであるが認められ、完全な立方晶と区別するためにこの相を擬立方晶系 (pseudo-cubic) と呼ぶことにする。

$\text{BaPbO}_3$  と  $\text{SrPbO}_3$  は結晶系が斜方晶であるために、焼結が他の組成の焼結よりも比較的困難である。特に  $\text{SrPbO}_3$  の場合は焼結後 1~2 日後にクラックが生じるのが幾度かみられた。

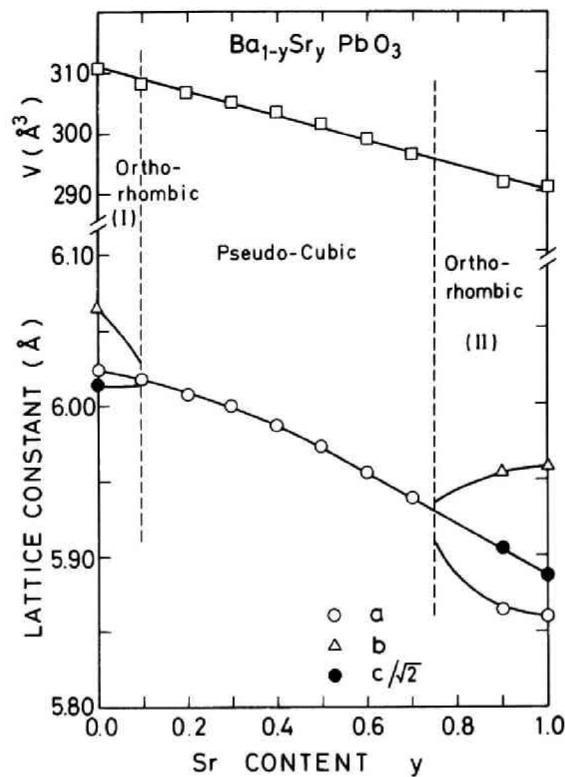


図 2.9  $BaPbO_3 - SrPbO_3$  固溶体の結晶系と格子定数

(10)  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  固溶体

$BaPbO_3$  は斜方晶であるが、B サイトを Bi で置換した場合、すなわち BPB では擬立方晶になった。Cox ら<sup>58)</sup> の報告にある  $0.05 < x < 0.3$  の組成領域における正方晶は、本研究における仮焼反応粉末およびホットプレス磁器での X 線回折においては見出すことができなかった。このことは Kahn ら<sup>60)</sup> も見出せなかったと報告しており、磁器試料での観察は困難である。したがって、本章以後、BPB (あるいは BPB に置換を施した試料) において格子定数を指した場合、特に断りのない限り、立方晶ペロブスカイト構造の格子定数を指すものとする。

(11)  $Ba_{1-y}A_yPb_{1-x}Bi_xO_3$  固溶体 ( $A = Sr, Cs, Rb$ )

この固溶系の製作においては、Pb と Bi を同時に含むため、反応から焼成に至るまで、Pb および Bi の蒸発防止に配慮する必要がある。特に  $PbO-Bi_2O_3$  系は単結晶成長用のフラックスでもあり<sup>102)</sup>、 $x = 0.5$  付近の組成において蒸発が著しい。そのため、反応温度をやや低めにする、酸素を十分に供給すること、そして焼結に際しても焼成温度を下げ、ホットプレスすることが必要である。代表的な組成についてその製作条件を表 2.3 にまとめる。

表 2.3 代表的な組成に対する仮焼およびホットプレス条件

組 成	仮 焼 条 件	ホ ッ ト プ レ ス 条 件
$\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	800℃ 2 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$	1000℃ 1 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$
$\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$	800℃ 2 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$	860℃ 2 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$
$\text{BaPbO}_3$	840℃ 2 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$	980℃ 2 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$
$\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$	820℃ 2 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$	980℃ 2 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$
$\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	800℃ 2 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$	860℃ 2 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$
$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	800℃ 2 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$	860℃ 2 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$
$\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	830℃ 2 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$	860℃ 2 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$
$\text{SrPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	840℃ 2 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$	860℃ 2 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$
$\text{Ba}_{0.9}\text{Rb}_{0.1}\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	800℃ 4 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$ (2回)	900℃ 2 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$
$\text{Ba}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	800℃ 4 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$ (2回)	900℃ 2 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$
$\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_3$	750℃ 2 h $\text{O}_2/\ell/\text{min}$	960℃ 2 h 200 bar $\text{O}_2/\ell/\text{min}$

Cs 置換または Rb 置換試料においては、前に述べたように、Cs や Rb の A サイトへの置換が容易ではない。置換量が10%までの場合にはX線回折ではペロブスカイト構造の単一相を示すが、20%添加の場合にはペロブスカイトと異なる第二相が出現する。

Cs や Rb 置換の最初の目的は、BPB系の格子定数を増減してその効果を調べることにあった。Cs<sup>+</sup>とRb<sup>+</sup>のイオン半径がそれぞれ1.65 Åと1.49 Åで、Baの1.43 Åより大きいことに着目し、BPBの格子定数の増加を図ったものである。しかしながら実際には表2.4に示すように逆に減少するという結果を得た。

また、Cs または Rb 20% 置換のBPBホットプレス磁器ではホットプレス後1～2週間経過すると（室温保存）表面に白い析出物が出現する。したがって、Cs または Rb置換試料は置換量が多いほど、化学的に不安定であるといえる。このような磁器試料の破断面における第二相析出の様子を図2.10に示す。

表 2.4 Cs および Rb 添加BPB の格子定数

配 合 組 成	Cs 置 換	Rb 置 換
$y = 0$	4.280 Å	4.280 Å
$y = 0.1$	4.268 Å	4.265 Å
$y = 0.2$	4.26-Å	4.26-Å

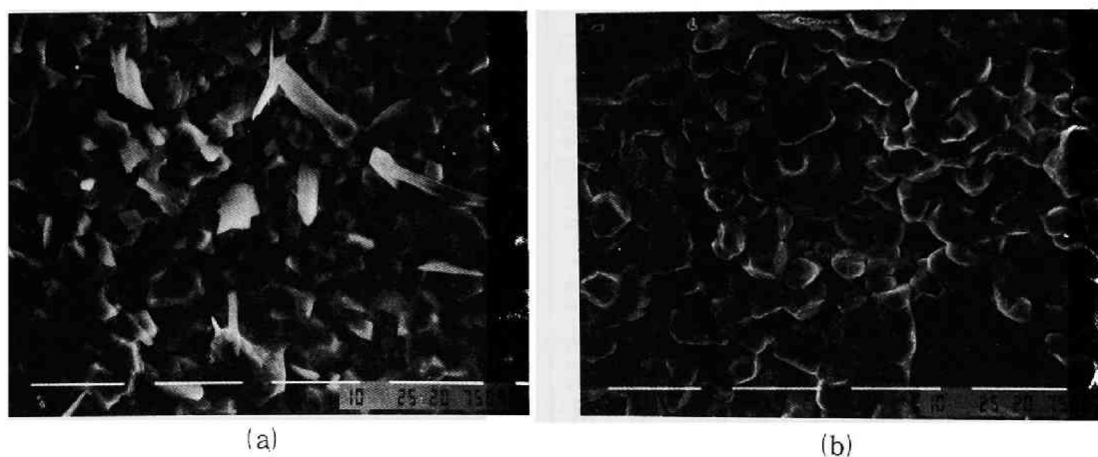


図 2.10 (a) 20% Cs 置換BPB ホットプレス磁器、および(b) 20% Rb 置換ホットプレス磁器破断面のSEM像。（白線は10μm 長を示す）

## 2.3 BaPb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 磁器の超伝導性

### 2.3.1 測定方法

ホットプレスした磁器インゴットから切り出した試料 ( $0.8 \times 2.8 \times 20 \text{ mm}^3$ ) に室温銀ペースト (Degusa #245) または焼付銀ペースト (Dupont 4731) を用いて  $600^\circ\text{C}$ , 0.5~1 時間で電極を形成した。室温銀ペーストは接触抵抗が大きく、かつ試料により一部整流性を示すこともあるため、ほとんどの場合、接着強度が強く接触抵抗の小さい後者を用いた。極低温温度の測定はゲルマニウム抵抗温度計を使用した (Scientific Instruments Inc. NIG413179)。ゲルマニウム温度計の駆動電流は標準抵抗計 ( $100 \Omega$ ) で校正した。試料とゲルマニウムの温度計の距離は 1~2 mm で、両者の温度差は 0.1 K 以内と考えられる。超伝導転移温度  $T_c$  の測定は抵抗の完全消滅を測定することにより行った。また一部の試料においては、相互インダクタンスブリッジ法によりマイスナー効果を測定し、超伝導の確認と  $T_c$  の測定を行った。

図 2.11 に相互インダクタンス法による BaPb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> ホットプレス磁器の超伝導転移を示す。この実験結果はマイスナー効果による磁束排除がバルクによって生じていることを意味し、BPB の超伝導が当初一部に提案された粒界による界面超伝導<sup>\*</sup>や Pb 等のフィラメントの析出による超伝導ではなく、真にバルクの超伝導であることを意味している。多くの場合、超伝導の確認および  $T_c$  の測定は、抵抗率の測定を兼ねて、電気抵抗の温度特性を測定すること

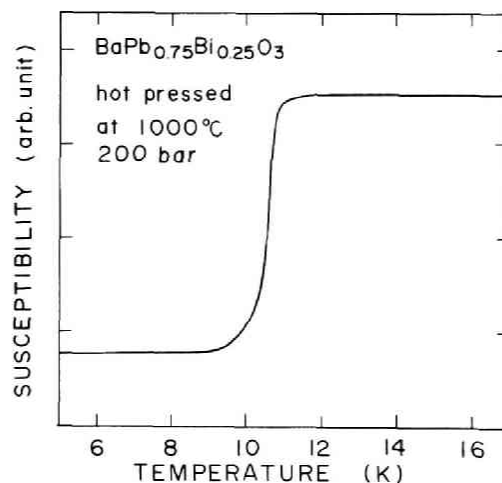


図 2.11 磁氣的測定による BaPb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> ホットプレス磁器試料の超伝導転移

\* 界面超伝導 誘電体 (または半導体) と金属の界面で電子フォノン相互作用が著しくなることにより発現する機構の超伝導で、Ginzburg モデル<sup>36)</sup>ともいう。BPB 多結晶粒界においてこのモデルが提案されたことがあった。<sup>74)</sup>

により行った。電気抵抗の測定は通常の直流四端子法を用いた。測定電流は前記寸法を有する磁器試料において  $500\ \mu\text{A}$  である。図 2.12(a)と(b)に測定のためのブロック図を示す。図 2.12(b)は同図(a)の測定をマイクロプロセッサを用いて自動化した測定系である。温度の測定はゲルマニウム温度センサーの抵抗値を測定し、校正表と対照して温度に換算して求めた。温度制御は特に施さず、自然昇温させ（液体ヘリウム槽内径90φの場合、4.2 Kから10Kまで温度が上昇するのに2～3時間要する）、約0.1 K刻みに測定した。また図 2.12(c)は超伝導転移における磁化率の変化を検出する相互インダクタンス法による測定回路である。

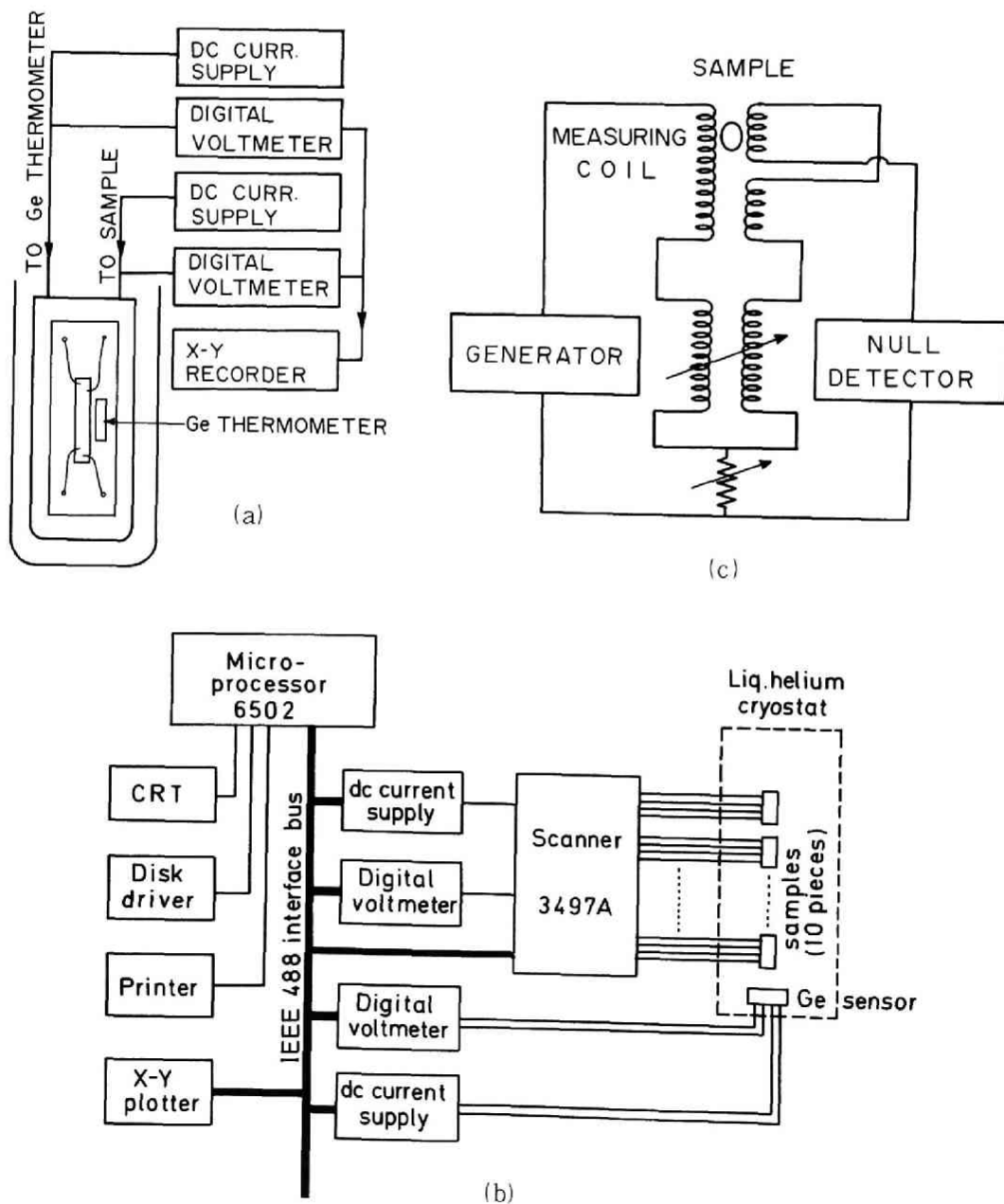


図 2.12  $T_c$  測定ブロック図

### 2.3.2 BaPb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 磁器の抵抗率と超伝導性

約 3 K まで冷却した結果, Bi 以外のどのイオン置換でも, BaPb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> は超伝導を示さなかった。Sb<sup>3+</sup> イオンの置換では, 抵抗率は増加する傾向を示した。特に Bi<sup>3+</sup> イオンと Nb<sup>5+</sup> イオンを10%ずつ同時に Pbを置換した場合には, 抵抗率は非常に大きくなりかつ半導体的特性を示すようになった。また, その抵抗率は Nb<sup>5+</sup> を単独で Pb サイトに20%または Bi<sup>3+</sup> を単独で Pb サイトに20%置換したものよりもはるかに大きい。これらの試料の抵抗率の温度依存性を図 2.13 に示す。

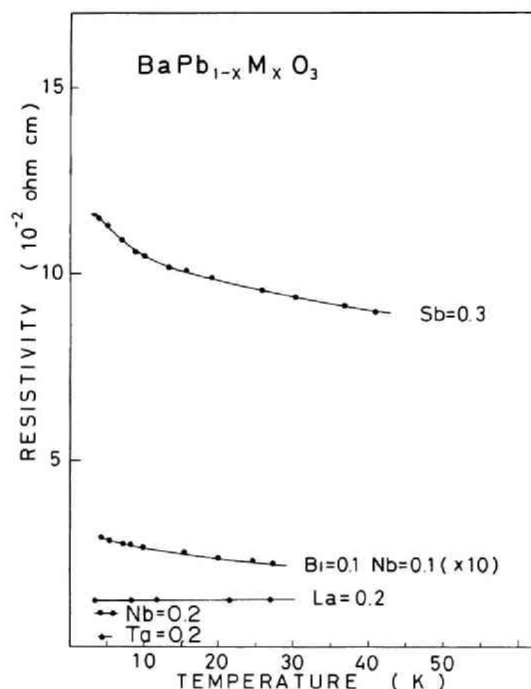


図 2.13 ペロブスカイト型酸化物の低温電気抵抗率

### 2.4 Ba<sub>1-y</sub>A<sub>y</sub>Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 磁器の超伝導性

本節の実験の主な目的は, ペロブスカイト構造の A サイトを異なるイオンで置換することにより, 格子定数を変え, 超伝導性との関係を明らかにすることである。ペロブスカイト構造を有する酸化物の電気伝導は主として B サイトイオンと酸素イオンに依存する。したがって, A サイト置換による電気伝導への影響は格子定数が変化することにより, B サイトイオンと酸素イオンの距離が変化することによってもたらされるものと一般的に考えられる。



#### 2.4.1 $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 磁器の超伝導性

$\text{BaPbO}_3^{46-48)}$ ,  $\text{SrPbO}_3^{107)}$  および  $\text{BaBiO}_3^{55-57)}$  はすべてペロブスカイト構造を有する。これらの物質による  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  の式で表される固溶体の形成<sup>100,108)</sup>により、格子定数の制御を試みた。Sr のイオン半径は  $1.27 \text{ \AA}$  で Ba の  $1.43 \text{ \AA}$  よりも小さく、例えば図 2.9 に示すように Sr 量が増える程格子定数は減少する。格子定数が減少することによって、ペロブスカイト構造で、B サイトイオンの波動関数と O の波動関数の重なりが増加し、導電性の向上が期待できる。このことは単純に考えれば、高压の静水圧を印加したことに対応する。例えば  $\text{BaMnO}_3^{109)}$  の場合には高压下で絶縁体から金属に転移する。格子定数を小さくすることによっても同じように導電率の増加が期待される。

最初に、最も高い  $T_c$  の得られた  $x = 0.25$  の組成について述べる。格子定数の Sr 量依存性を図 2.14 に示す。Sr 置換量とともに格子定数は  $y = 0$  の  $4.288 \text{ \AA}$  から  $y = 0.3$  の  $4.261 \text{ \AA}$  まで減少する。一方、この系の低温での抵抗率温度依存性と抵抗にみられる超伝導転移を図 2.15 に示す。Sr の置換により、予測に反して抵抗率は増加し、半導体的な温度特性の傾向が強くなる。

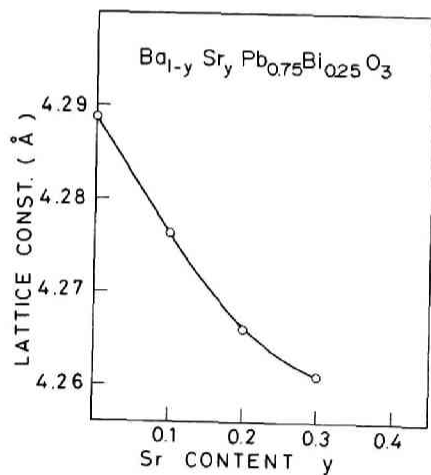


図 2.14  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  の格子定数

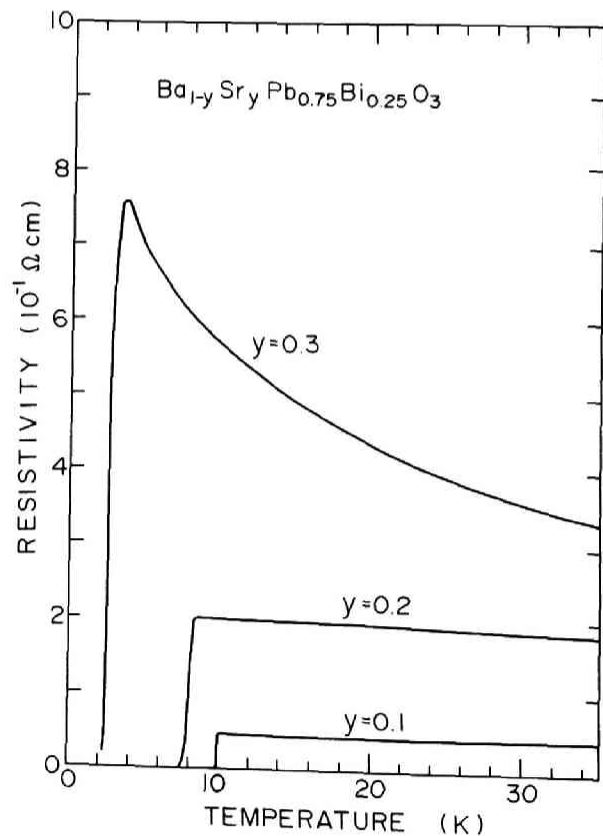


図 2.15  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  の抵抗率と超伝導

これに伴い、超伝導転移も低くなる傾向を示す。図 2. 16 は  $T_c$  の Sr 量依存性を示す。図中、縦線の上端、下端および丸印は、超伝導転移のそれぞれ開始点 (onset)、終点 (endpoint) および中間点 (midpoint) を示している。Sr 置換量が10%以下の場合、 $T_c$  はわずかに低くなるが、転移幅  $\Delta T_c$  はむしろ小さくなる傾向を示し、10%置換の場合には  $\Delta T_c = 0.27$  K と非常に鋭い超伝導転移が観測される。しかしながら、Sr 量が10%以上になると  $T_c$  は大きく減少しはじめ、抵抗率温度依存性に半導体的なふるまいがみられるようになる。Sr 置換が30%を超えると、超伝導性は失われる。また10%以上では  $T_c$  の減少に伴い、 $\Delta T_c$  も再び増加し図 2. 16に見られる  $\Delta T_c \approx 2$  K の幅広い転移を示すようになる。図 2. 17 は  $y = 1.0$  の  $\text{SrPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  における抵抗率の温度特性で、完全に半導体となり高抵抗である。

今までは  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  の A サイトに  $\text{Sr}^{2+}$  を置換するという観点から述べた。この組成の範囲を拡張した  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  固溶体について以下に述べる。

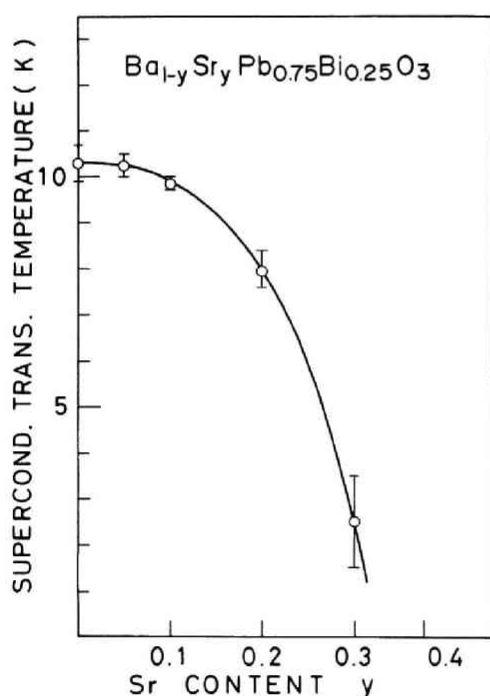


図 2. 16  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  系における  $T_c$  の Sr 量依存性

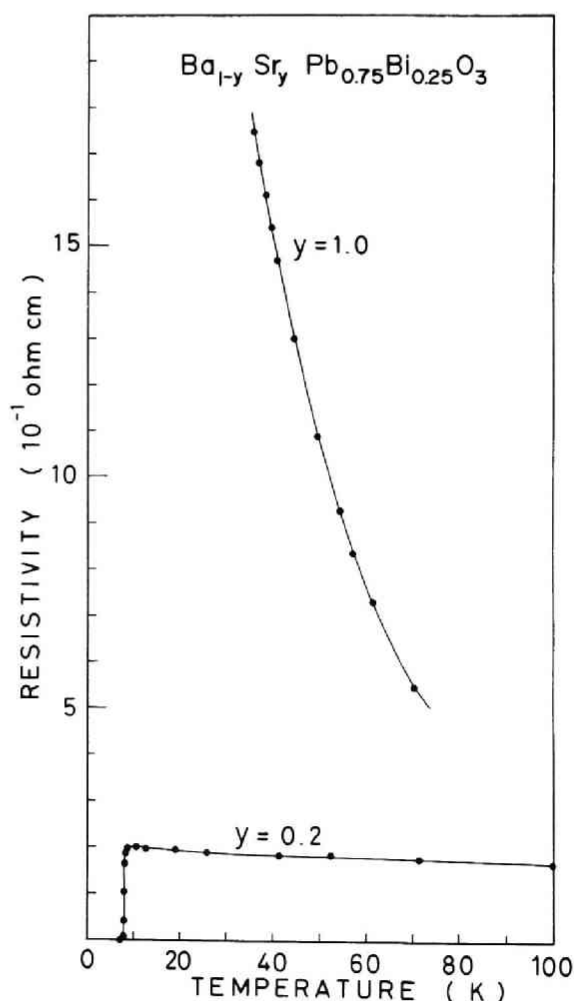


図 2. 17  $\text{SrPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  の抵抗率温度依存性

図 2. 18 はホットプレスした  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.0, 0.1, \dots, 0.3$ ;  $y = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$ ) 磁器の室温の抵抗率を示す。 $x = 0$  の場合,  $\text{BaPbO}_3$  が半金属,  $\text{SrPbO}_3$  が半導体という関係を反映して, 抵抗率は  $y$  が増えるに従い約 2 桁以上増加する。この傾向は  $x = 0.1$  の場合においても見られる。ところが,  $x = 0.2$  以上になると室温抵抗率には  $y$  に対する明確な相関が見られなくなり, バラツキもあるが,  $10^{-2} \Omega \text{cm} \sim 10^{-1} \Omega \text{cm}$  と高い抵抗率を持つ。 $\text{BaPbO}_3$  の抵抗率  $4.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  は Shannon ら<sup>47)</sup> の単結晶の値  $3.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  と同程度の値であり, Nitta ら<sup>46)</sup> によって得られた通常焼成磁器 (980℃で 1 時間焼成) の値  $8.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  よりも十分小さい。これから, 電気伝導の面からみた場合, ホットプレス法により比較的良好な試料が得られることがわかる。一方, 同じ試料製法によっても,  $x \geq 0.2$  では抵抗率は急激な増加を示した。 $x = 0.2$  かつ  $y < 0.3$  では金属的電気伝導を示しかつ超伝導を示すこ

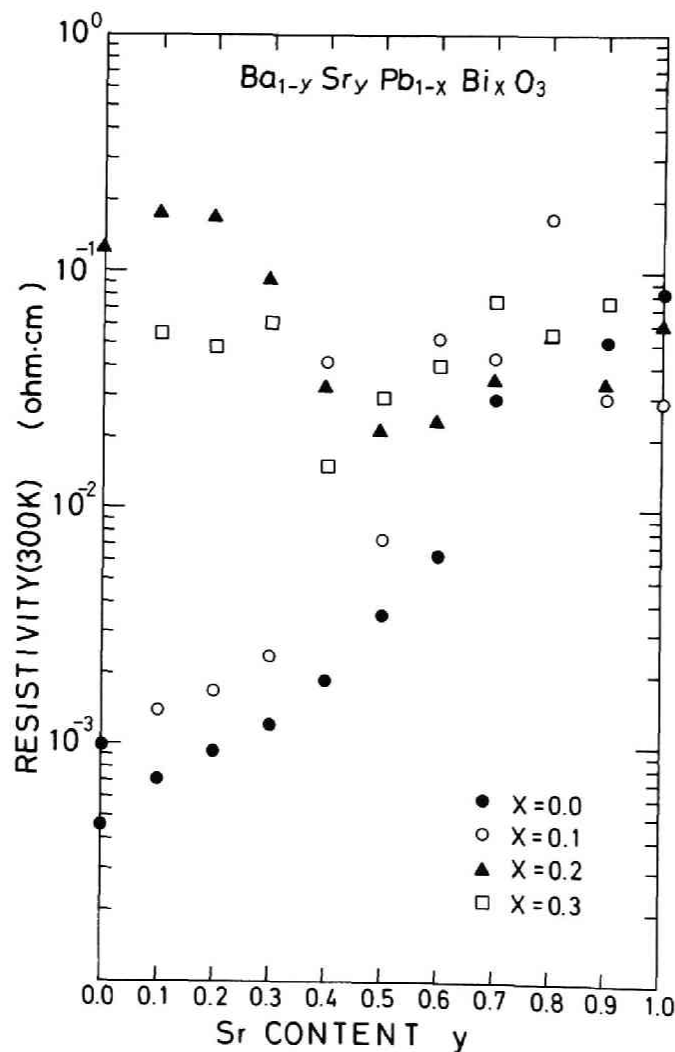


図 2. 18  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ホットプレス磁器の室温抵抗率

とを考慮に入れると、この急激な抵抗率増加はバルクの抵抗率の変化に加えて、粒界抵抗の増加によることが考えられる。すなわち、上述のように  $\text{BaPbO}_3$  では磁器と単結晶との間に大きな差異がなかったため、この粒界の抵抗は置換した Bi 量に依存する性格を持つものとして解釈することができる。このことは、抵抗率温度依存性の結果からさらに明確になる。

図 2.19(a)–(d) は  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  の場合の  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ホットプレス磁器の抵抗率温度依存性を示す。 $x = 0$  および  $0.1$  の場合、 $y$  の小さい領域で金属電気伝導を示し、 $y$  が大きくなって抵抗率が増加するにつれて半導体的な電気伝導を示すようになる。ところが、 $x = 0.2$  および  $0.3$  の金属電気伝導を示す場合において、抵抗率が半導体的温度依存性を示す組成の抵抗率よりも大きい場合が存在する。このことは粒界に高抵抗層が存在していることを考えると説明できる。すなわち、 $x \geq 0.2$  において、室温の抵抗率はこの粒界の抵抗が支配的である。粒界抵抗は一般に温度に依存しないと考えてよく、したがって  $y$  の小さい組成では抵抗率温度依存性は小さい。一方、 $y$  が大きくなり結晶粒そのものが半導体的電気伝導を有する場合は低温になるに従い、粒内の抵抗が粒界抵抗よりも大きくなるため、磁器全体の抵抗率の温度特性は半導体的となって現われる。以上述べたように、図 2.19(c) および (d) の特性は粒界抵抗の存在によってよく説明できる。

この粒界の抵抗は先に指摘したように Bi の存在に大きく依存するものであり、BPB 系における電気伝導に密接に関係している。<sup>7)</sup> 粒界の抵抗層という言葉を使用したがる、例えばその厚さが  $100 \text{ \AA}$  以上になると超伝導電流は殆んど流れなくなる。<sup>\*</sup> したがって粒界の抵抗層は非常に薄い (数  $10 \text{ \AA}$ ) と考えられる。また、このような粒界抵抗を有する磁器においては、結晶粒間の短絡によって超伝導電流が流れるという考えは成立たない。その理由は、後述するように、約  $10^4 \text{ A/cm}^2$  の臨界電流を短絡経路のみによって流すことはできないからである。また、図 2.19 の温度依存性も十分に説明できない。したがって、BPB 系 (あるいは置換を施した BPB 系) における粒界抵抗層の特徴として次の点があげられる。

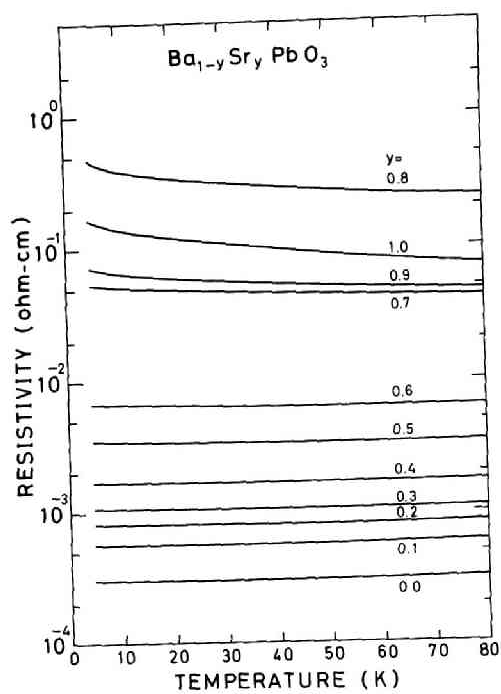
- ① 数  $10 \text{ \AA}$  の厚さの層である。
- ② 粒界の全ての表面に亘って均一に形成されている。
- ③ Bi イオンの存在に起因している。

このことは第 7 章で述べる BPB の粒界ジョセフソン接合の成因でもある。

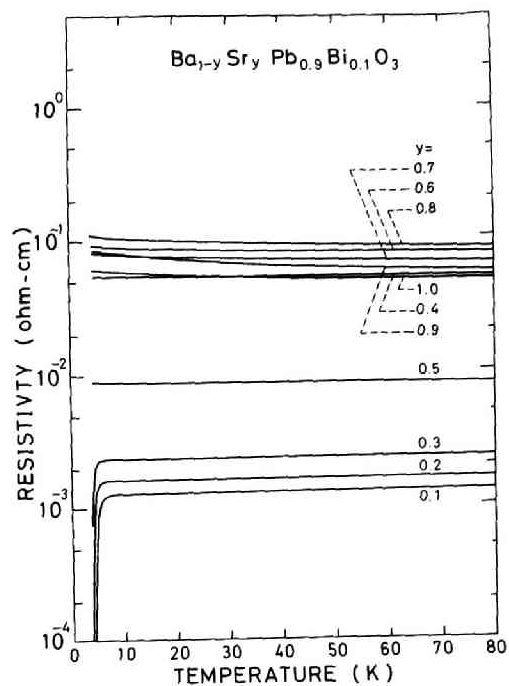
このように BPB 磁器では粒界に障壁層が存在するために、BPB 磁器あるいは一般に BPB

---

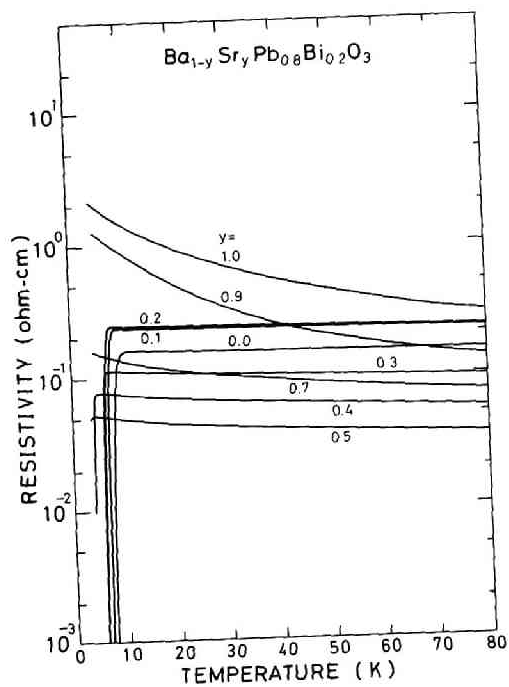
\* 二つの超伝導体を半導体で結合すると (いわゆる weak link), 障壁の高さが低くなるために、障壁層の厚さが  $100 \text{ \AA}$  程度でもジョセフソン電流が流れる<sup>12)</sup>とされているが、実際に半導体 (約  $100 \text{ \AA}$  程度) で結合して超伝導電流が観測されたのは多くの試みの中で  $\text{Te}^{110)}$  と  $\text{CdS}^{111)}$  しかない。



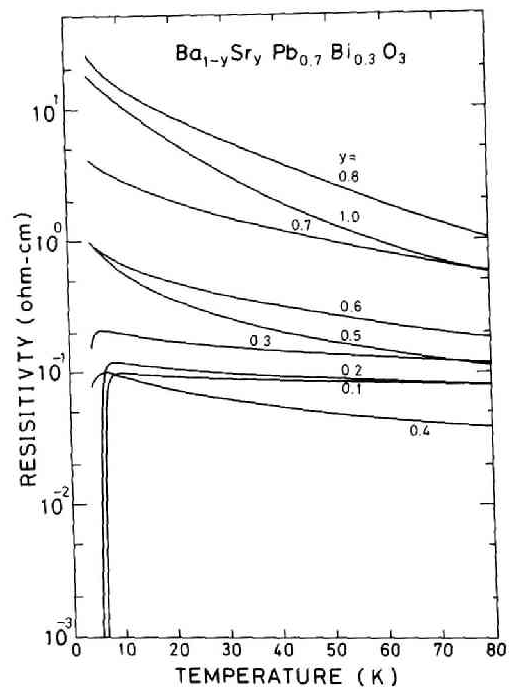
(a)



(b)



(c)



(d)

図 2.19  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ホットプレス磁器の抵抗率温度依存性

(a)  $x = 0.0$  (b)  $x = 0.1$  (c)  $x = 0.2$  (d)  $x = 0.3$

多結晶体の電気伝導は試料の製作方法に対して非常に敏感である。特に試料製作時の酸素雰囲気に対して著しく影響される。一般に粒状の超伝導体が結合している系においては粒内が超伝導状態になっても、系全体のコヒーレント性 (coherency)<sup>\*</sup> が得られなければ試料全体に超伝導電流が流れなくなる。コヒーレント性が得られるには温度が低いほど、そして超伝導結晶粒間の結合 (coupling) が大きい方がよい。このことから、BPB 磁器において、製作条件により粒界抵抗層の厚さが増加した場合、結合が弱くなり、粒内の  $T_c$  よりも低い温度で系全体の超伝導転移が生ずる可能性がある。実際、Menushenkov ら<sup>83)</sup> の実験で BPB 磁器を真空中で 500°C 20 分間熱処理して、系全体の超伝導転移が消滅した例も粒界障壁抵抗の増加のためと考えられる。結合が弱くなったことによる抵抗転移の  $T_c$  の低下は BPB に限らず例えば、Nb の二次元ジョセフソン素子の配列 (array)<sup>112-114)</sup> によっても見出すことができる。したがって Meissner 効果による  $T_c$  測定と、抵抗転移による  $T_c$  測定の結果においても違いが生じる可能性がある。ただし、本研究におけるホットプレス磁器ではほとんど差がみられなかった。通常焼成の緻密でない磁器において上の効果は著しい。

図 2.20 は  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  固溶体における半金属と半導体の境界および超伝導を示す組成 ( $T_c > 4.2\text{K}$ ) をまとめた相図である。測定を 4.2 K 以上に限ったために超伝導組成は制約されている。例えば Bogatko ら<sup>50)</sup> の実験によれば  $\text{BaPbO}_3$  も超伝導を示し、 $T_c$  は 0.46 K である。図 2.20 で示された領域以外にも、 $T_c$  は低い超伝導を示す組成はまだ存在すると考えられる。特に注目を引くのは半導体領域の中で超伝導を示す領域が存在することである。

#### 2.4.2 Cs および Rb 置換 $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ 磁器の超伝導性

Cs および Rb は BPB に対し約 10% まで置換できることがわかった。図 2.21 に Cs 及び Rb を置換した場合の抵抗率温度依存性と抵抗の超伝導転移を示す。10% 置換では Cs と Rb いずれの場合も  $T_c$  は殆んど同じか少し高くなる傾向を示している。一方、抵抗率は Rb 置換の場合は無添加の場合と同程度であるが、Cs 置換の場合には抵抗率が増加している。20% 添加した場合、先にも述べた様に第二相が存在し、超伝導を示しているのは残った、組成のずれた BPB による超伝導と考えられる。

---

\* クーパー対密度の存在確率を  $|\psi|^2$  で表すと、 $\psi$  は波動として超伝導を示す系全体において可干渉 (coherent) であるといい、超伝導電流が流れる。この時、系はコヒーレント性を有するという。

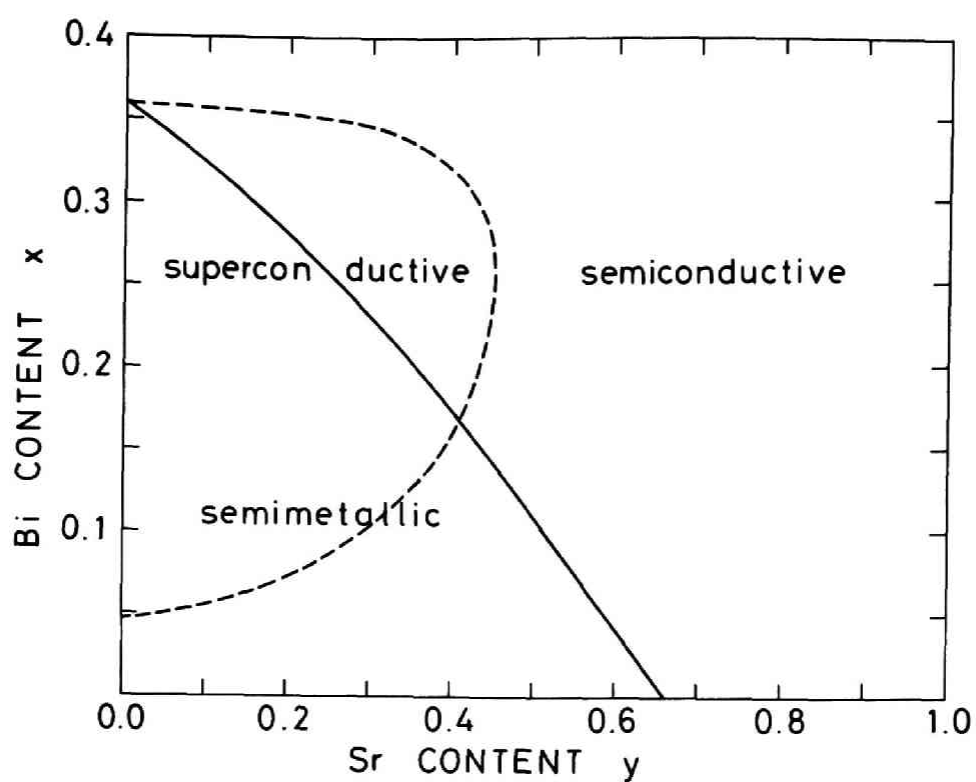


図 2.20  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  固溶系における金属-半導体境界および超伝導組成 ( $T_c \geq 4.2 \text{ K}$ ) を示す相図

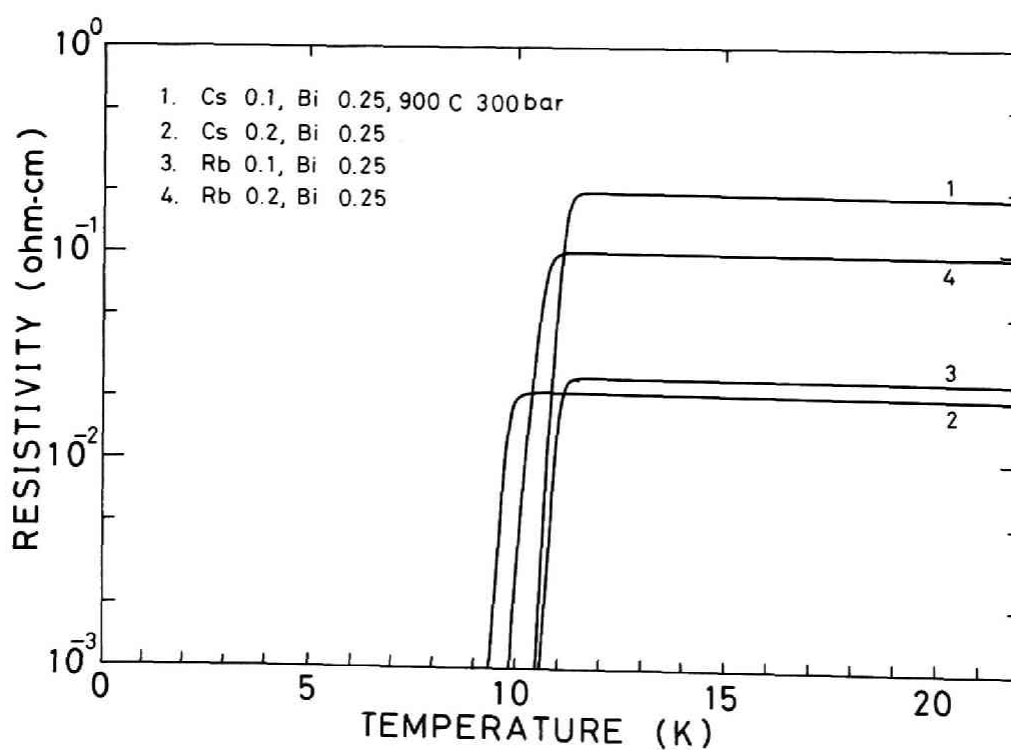


図 2.21 Cs および Rb 置換  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  の抵抗率温度依存性と超伝導転移

## 2.5 ま と め

ホットプレス法によるペロブスカイト構造の  $\text{BaPbO}_3$  磁器,  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  磁器および種々のイオンでAおよびBサイトを置換した磁器を製作することにより, 以下のことを明らかにした。

- (1)  $\text{BaPbO}_3$  のBサイトを Sb, Nb, Ta, Bi で置換した場合  $T_c$  が 3 K 以上の超伝導を示すのは Bi 置換の場合だけである。このことは B PB の超伝導において Bi が主要な役割を果たしていることを意味する。
- (2)  $\text{BaPbO}_3$  と  $\text{SrPbO}_3$  は固溶体を構成するが  $T_c$  が 3 K 以上の超伝導を示さない。
- (3)  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  のAサイトを Sr で置換した場合, Sr 量とともに格子定数は減少し  $T_c$  は低下する。Sr 量が30%を超えると超伝導性を失う。Aサイトを Rb や Cs で置換した場合 (10%以下),  $T_c$  と抵抗率はほとんど変化しない。格子定数はわずかに減少する。20%以上では第二相が析出する。
- (4)  $\text{BaPbO}_3 - \text{BaBiO}_3 - \text{SrPbO}_3$  は  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  固溶系を構成し,  $0.05 < x < 0.35$ ,  $y < 0.4$  の広い組成範囲で超伝導を示すことがわかった。



## 第3章 高周波スパッタ法による $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 超伝導薄膜の製作

### 3.1 はじめに

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  (BPB) 超伝導体を素子に応用するにはその薄膜化が前提となる。BPB は複合酸化物であり、通常の蒸着法では薄膜製作が困難であるため、高周波スパッタ法を用いた。BPB の薄膜製作における高周波スパッタ法の特徴を列記すると、(1)多元素化合物の薄膜化が可能であること、(2)酸素混合雰囲気中で堆積することにより、反応性を付与できること、(3)素子への応用の際の膜厚制御が容易であること、などがあげられる。本研究以前におけるスパッタ法によるBPB 薄膜製作の例として、1980年に Gilbert ら<sup>64)</sup>の報告があり、膜厚数 $10\mu\text{m}$ の非晶質膜を堆積した後、焼結する方法をとっており、薄膜とは言い難い。最近ではレーザー蒸着法の適用例<sup>106)</sup>もあるが、方法自体が研究段階であり、得られたBPB 薄膜の品質もまだ劣る。

本章では素子製作に十分満足な品質を有するBPB 薄膜の高周波スパッタ法による製作について記述する。BPB のPbおよびBi はそれぞれ4価および5価というイオンで構成されているために、スパッタ堆積過程が幾分特殊であり、Pb、Bi が多量に欠乏し易いこと、欠乏の程度がスパッタ条件に依存することをまず明らかにする。特に酸素雰囲気が非常に重要な役割を果たすことを示す。Pb とBi の欠乏を補償するため、BPB の化学量論組成より過剰のPb とBi 成分を含むターゲット（以下(Pb, Bi) 補償ターゲットと記す）を用いることの有用性を明らかにする。

### 3.2 スパッタ法による $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜製作

#### 3.2.1 スパッタ装置

本研究で使ったスパッタ装置は日電アネルバ製高周波スパッタ装置SPF-210A および高周波マグネトロンスパッタ装置SPF-430HとSPF-210Hである。排気系は油拡散ポンプを使用し、SPF-430Hで $5 \times 10^{-7}$  Torr、他では $10^{-8}$  Torr の真空度に到達することができた。スパッタ室内は、上部電極（接地側）に基板ホルダー、下部電極（高周波電極）にターゲットを設置する構成をとり、基板への塵埃付着を極力抑えた。基板ホルダ内にはヒータが組み込ま

れ、基板温度約 400℃まで設定可能である。高周波電力（周波数 13.56 MHz）供給法は印加電圧可変方式である。以後示すスパッタ電圧はこれを指す。スパッタ雰囲気用ガスは各種割合のアルゴン酸素標準ガスを使用した。スパッタ時のガス圧力はシュルツゲージを用いてモニタした。

### 3.2.2 基板材料

基板材料にはコーニングマイクロシート 7059, 0211, 石英ガラスおよびサファイヤ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) R面 ((01 $\bar{1}$ 2) 面) 基板等を使用した。薄膜製作において基板の熱膨張係数は重要な要因である。基板温度を高くした場合やあるいは熱処理により温度を上げた場合に熱膨張係数に差があると薄膜に歪が残る。熱膨張測定によって求めた、室温から 500℃の温度範囲における  $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$  ホットプレス磁器の線膨張係数は  $10.6 \times 10^{-6} (\text{deg}^{-1})$  と大きいことから、基板には熱膨張係数の大きい材料が適している。表 3.1 に各種基板材料の組成と熱膨張係数を

表 3.1 各種基板の成分、熱膨張係数等

基板の種類	諸 性 質	
コーニング マイクロシート 7059	成 分	BaO 24 %
		SiO <sub>2</sub> 50 %
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15 %
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12 %
コーニング マイクロシート 0211	軟 化 点	842℃
	熱膨張係数	$4.6 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$
	成 分	ZnO 7.5 %
		TiO <sub>2</sub> 4 %
		Na 7 %
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9 %
		K 6.5 %
		SiO <sub>2</sub> 64 %
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 %
	軟 化 点	720℃
石英ガラス	歪 点	506℃
	徐 冷 点	539℃
	熱膨張係数	$7.2 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ (0 ~ 300℃)
	屈 折 率	1.531
サファイヤ	成 分	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (columdum)
	熱膨張係数	$5.6 \times 10^{-6}$ (//c), $5.0 \times 10^{-6}$ ( $\perp$ c) $\text{deg}^{-1}$
	屈 折 率	1.768 (//c), 1.760 ( $\perp$ c)

示す。この点でマイクロシート 0211 とサファイヤが適している。ただし、薄膜の高温熱処理を考えた場合、BPB の構成元素である Ba, Pb および Bi の酸化物はすべてガラス構成材料となるため、BPB 薄膜の一部と基板との間で反応が起こり、ガラス基板を用いた場合は熱処理温度に上限（約 550℃）がある。エピタキシャル成長用単結晶基板については第 5 章において述べる。

3.4 で述べる組成分析は蛍光 X 線分析によるが、マイクロシート 7059 は Ba を含むために、分析用試料として用いることはできない。基板寸法は 25.4 mm × 25.4 mm × 0.5 mm（サファイヤ基板は 0.3 mm）に選んだ。

### 3.2.3 スパッタ用ターゲット

スパッタ用ターゲットは通常の磁器焼成法により製作した。粉末ターゲットも試みたが<sup>115)</sup>、良質の BPB 薄膜を得るには至らなかった。本項では通常スパッタ装置およびマグネトロンスパッタ装置に使用したスパッタターゲット磁器について述べる。

原料粉末には BaCO<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub> および Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特級試薬（関東化学製 GR 級）を使用した。表 3.2 の組成になるように、各試薬を 2.2 節に述べた方法により秤量、混合および仮焼した。仮焼後の反応粉末を約 40 分間粉碎した後、ポリビニルアルコールの 10% 水溶液をバインダとして加え、その後約 20 分間再度混合し、目開き 420 μm のメッシュにて粉末を造粒し、金型により加圧成形し、焼成した。それぞれの組成に対する仮焼と焼成温度の一例を表 3.2 に示す。

実際に得られたターゲット磁器は通常スパッタ用で直径約 60 mm である。また、焼成中の Pb と Bi の蒸発による磁器表面の組成変動部分を研磨により除いた（約 0.5 mm）。3.3 節で詳述するように、薄膜中の Pb, Bi はターゲットの組成に比較して、Pb, Bi が少なく、BPB のスパッタにおいては Pb, Bi が多量に欠乏し易い傾向にあることが見出された。この傾向を考慮し化学量論組成の BPB 薄膜を得るために、ターゲットにあらかじめ過剰に Pb, Bi を秤量したターゲットも使用した。表 3.2 において、例えば、1.5 B 30 とあるのは、Pb, Bi を Ba に対して化学量論組成の 1.5 倍を調合したターゲットを意味する。ただし、ターゲット焼

表 3.2 ターゲットの製作条件と組成の化学分析結果

ターゲット名	2 B 30	1.5 B 30	B 30	B 25
秤量値	Ba (Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ba (Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> ) <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	Ba Pb <sub>0.7</sub> Bi <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	Ba Pb <sub>0.75</sub> Bi <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>
化学分析値		Ba (Pb <sub>0.705</sub> Bi <sub>0.295</sub> ) <sub>1.367</sub> O <sub>4</sub>	—	Ba Pb <sub>0.753</sub> Bi <sub>0.247</sub> O <sub>3</sub>
仮焼条件	700℃, 4h, O <sub>2</sub> /ℓ/min	740℃, 4h, O <sub>2</sub> /ℓ/min	800℃, 4h, O <sub>2</sub> /ℓ/min	800℃, 4h, O <sub>2</sub> /ℓ/min
焼成条件	740℃, 2h, O <sub>2</sub> /ℓ/min	800℃, 2h, O <sub>2</sub> /ℓ/min	800℃, 2h, O <sub>2</sub> /ℓ/min	880℃, 2h, O <sub>2</sub> /ℓ/min

成中における Pb, Bi の蒸発が激しいために、ターゲットの組成は調合時と異なる。表 3.2 に焼成後のターゲット組成の化学分析例を示す。Pb, Bi は 10~20% 減少しており、1.5 B 30 は実質的に 1.35 B 30 に近い。Pb と Bi の比は秤量値とほとんど同じであった。

### 3.2.4 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の堆積速度

表 3.2 に示すいずれのターゲットを使用しても、基板温度約 200℃ 以上において、ペロブスカイト構造に結晶化した薄膜を得ることができた。基板温度が低い場合には非晶質薄膜が得られるが、その境界となる基板温度（上述の 200℃）はターゲットへの入力電力が低いほど、ターゲットの (Pb, Bi) / Ba 比が大きいほど、高くなる傾向が見られた。後述するように、超伝導性を得るには熱処理を施す必要があり、非晶質 BPB 薄膜を熱処理した場合は、結晶化薄膜に比較して超伝導特性が劣る。したがって薄膜はすべて結晶化する条件で堆積した。

図 3.1 に堆積速度のスパッタ雰囲気圧力依存性を示す。ターゲットは B 30, 1.5 B 30, 2 B 30 雰囲気ガスは Ar-49% O<sub>2</sub> 混合ガス、印加高周波電圧は 1.6 kV 一定である。反応スパッタを除き、一般に通常スパッタにおいて雰囲気圧力が高くなるほど堆積速度は減少する。(Pb, Bi) 過剰ターゲットにおいても同じ傾向が見られる。雰囲気圧力が低い場合には 100 Å/min 以上の堆積速度が得られるが、後述の最適スパッタ条件 ( $8 \times 10^{-2}$  Torr) では堆積速度は 40~50 Å/min であった。B 30 ターゲットを用いた場合に比較すると 1.5 B 30 と 2 B 30 ターゲットの場合に堆積速度がわずかに減少しているのは、Ba と比較して BPB 磁器からの Pb と Bi のスパッタイールドがわずかに小さいためと考えられる。磁器ターゲット以外に粉末ターゲットを用いるスパッタ法も検討した。粉末ターゲットとしては BaPb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 粉末のみ、あるいは PbO<sub>2</sub> と Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との混合粉末をアルミニウム製の皿にプレスしたものを用いた。粉末ターゲットを用いても BPB 薄膜は得られる。しかし、後で述べるように磁器ターゲットの場合に比較すると次に示す点で十分な品質の薄膜が得られなかった。すなわち、①堆積速度が小さい ( $10 \sim 25 \text{ Å/min}^{115)}$  ②高周波入力パワーを大きくすると堆積速度は大きくなるが、得られた薄膜は数日で劣化し鏡面が失われる。（これは主として Pb と Bi が欠乏していることによるもので、劣化はバリウム酸化物が水和物を形成することが大きな原因になっている）。③粉末ターゲットに PbO<sub>2</sub> と Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を加えることにより薄膜中の Pb, Bi 欠乏を補償することができ化学量論組成の薄膜を得ることができるが、超伝導特性は磁器ターゲットにより得られた薄膜と比較して劣る。（これは主として薄膜がほとんど非晶質であるか、あるいは結晶化していても結晶性が劣ることが大きな原因である）

しかしながら、粉末ターゲットを用いる方法は十分ではないが、簡便に超伝導 BPB 薄膜を

得る方法ではある。表 3.3 に粉末ターゲットの組成とスパッタ条件を示す。

表 3.3 粉末ターゲットの組成とスパッタ条件

粉末ターゲット組成	$\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3 + 100 \text{ モル\% } (0.7 \text{ PbO}_2 + 0.15 \text{ Bi}_2\text{O}_3)$
スパッタ条件	1.6 kV, $8 \times 10^{-2} \text{ Torr}$
堆積速度	$25 \text{ \AA}/\text{min}$

熱処理後（550℃で12時間） $T_{\text{c onset}}$ （転移開始温度）約 6 K の超伝導 BPB 薄膜を得ることができる。ただし、薄い膜（5000  $\text{\AA}$  以下）を製作することは困難である。

### 3.3 ターゲットの組成分析

化学量論組成の薄膜を得る条件を見出す過程において組成分析は極めて重要である。特に、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  においては組成  $x$  により超伝導特性が敏感に変化するため、とりわけ重要である。本研究では組成分析に蛍光 X 線分析（XFA）およびオージェ電子分光分析（AES）を利用した。特に後者は厚み方向の組成変動の測定に使用した。BPB 薄膜の XFA による組成分析において注意すべきことは Ba, Pb および Bi の X 線吸収係数の差が大きいため検量線が膜厚依存性を有することである。その補正法と検量線群を付録に示した。

図 3.2 に十分使用した後のターゲット表面の AES による厚み方向組成プロファイルを示す。ターゲットが複数の元素から構成される化合物である場合、それぞれの元素に対するスパッタイールドが異なるために、ターゲット表面数 1000  $\text{\AA}$  層は内部の組成とずれた所で平衡に達し、スパッタされた元素の比は常に一定になる。図 3.2 はターゲット表面の組成変化が 3000  $\text{\AA}$  以上におよんでいることを示す。また表面組成で Pb と Bi が内部組成より約 10% 多くなっており、これから BPB ターゲットにおける Ba のスパッタイールドは Pb や Bi よりも約 10% 大きいことが推定できる。このことから、スパッタされてターゲットから飛び出す粒子の比は（ターゲット表面の組成比とスパッタイールド比の積であるから）ターゲット内部の組成比とほとんど等しいと考えられる。

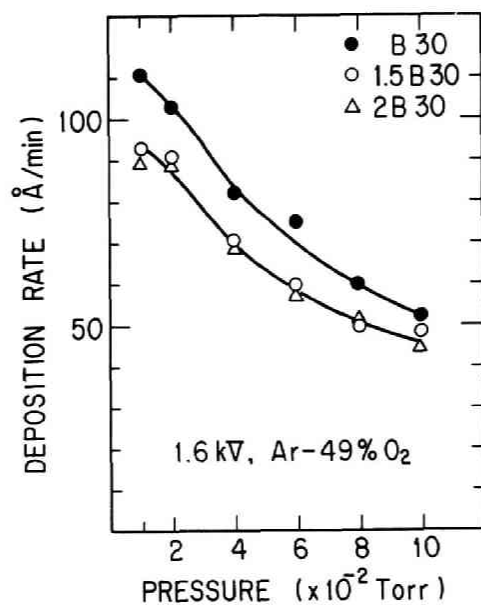


図 3.1 種々のターゲットを用いた場合の  
BPB 薄膜の堆積速度

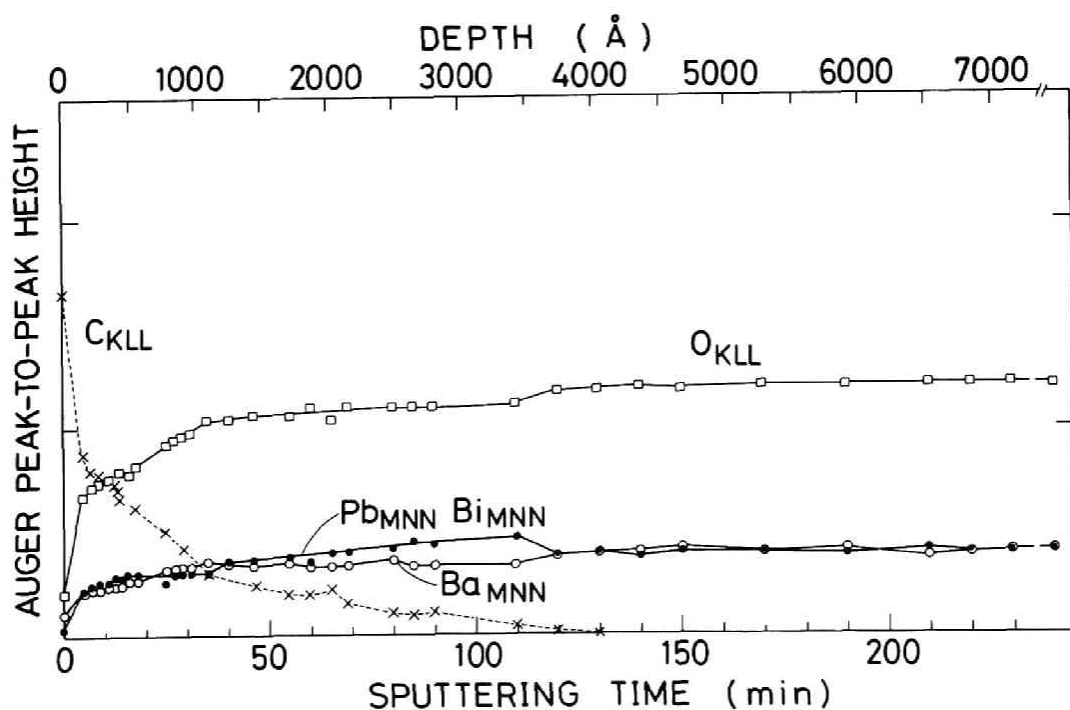


図 3.2 AES 分析によるターゲット表面の深さ方向組成分布。ターゲット内部（深さ  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上）で  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  となるように相対感度補正を施した。

### 3.4 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の組成分析

#### 3.4.1 AES 分析（厚み方向組成分布）

BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> スパッタ薄膜のオージェ分析（AES）を行った。同時にスパッタエッチングにより厚み方向の組成分布も調べた。表 3.4 に測定条件をまとめた。図 3.3 にオージェプロファイルを示す。Pb と Bi の MNN 遷移のピークは分解が困難であるため Pb と Bi の組成比はオージェ分析では求められない。AES では各元素に対する標準感度が決まっており金属や合金では比較的正確に求めることができるが、化合物や酸化物に関してはこの標準感度は正確な組成比を与えない。したがって AES は BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の組成分析には適していないと考えられる。

BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> のオージェパターンでは Ba が異常に多くなっているが、これはターゲット材料の BaPb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> においても観測され、BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 酸化物の AES に特有なことと考えられる。また酸素の O<sub>KLL</sub> ピークについては BaPb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> からスパッタした薄膜における方が、BaPb<sub>0.6</sub>Bi<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> からスパッタした薄膜よりも大きく、Bi 量が増加すると酸素が欠乏し易い傾向があることがわかる。

図 3.4 に、それぞれの試料の O<sub>KLL</sub>, Ba<sub>MNN</sub>, Pb<sub>MNN</sub> および Bi<sub>MNN</sub> ピーク値の厚さ方向の変化を示す。横軸はスパッタ時間であるが、エッチレートは 30~40 Å/min と考えられ約 1000 Å にわたる厚み方向のプロファイルである。この図から薄膜の厚み方向の組成はほぼ一定であることがわかる。

表 3.4 オージェ分析条件

電子ビーム電圧	5 kV
試料電流	~10 μA
エッチングイオン	Ar
イオン加速電圧	5 kV
イオン電流	25 mA
照射領域	1 × 1 mm <sup>2</sup>

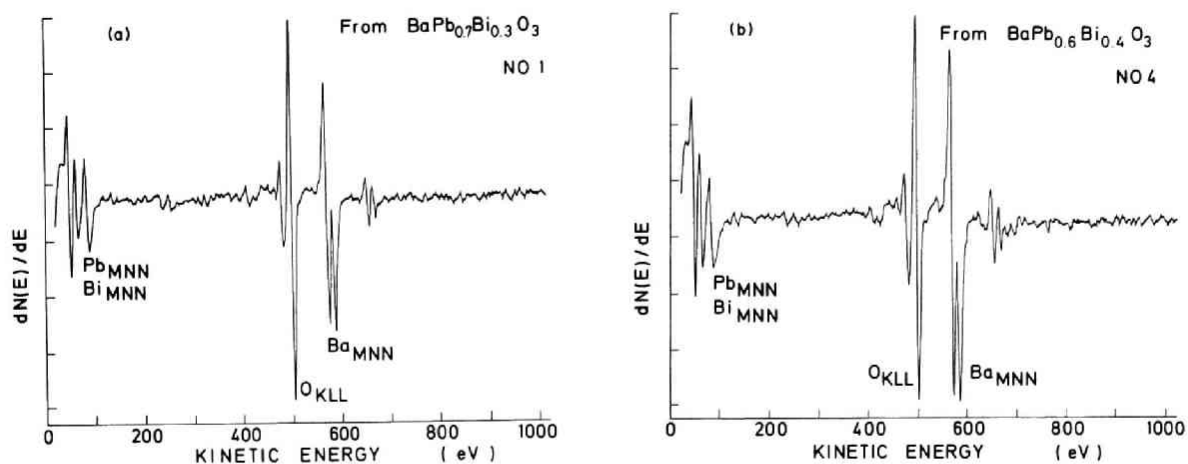


図 3.3 BPB 薄膜のオーギュプロファイル

(a)  $x = 0.3$ , (b)  $x = 0.4$

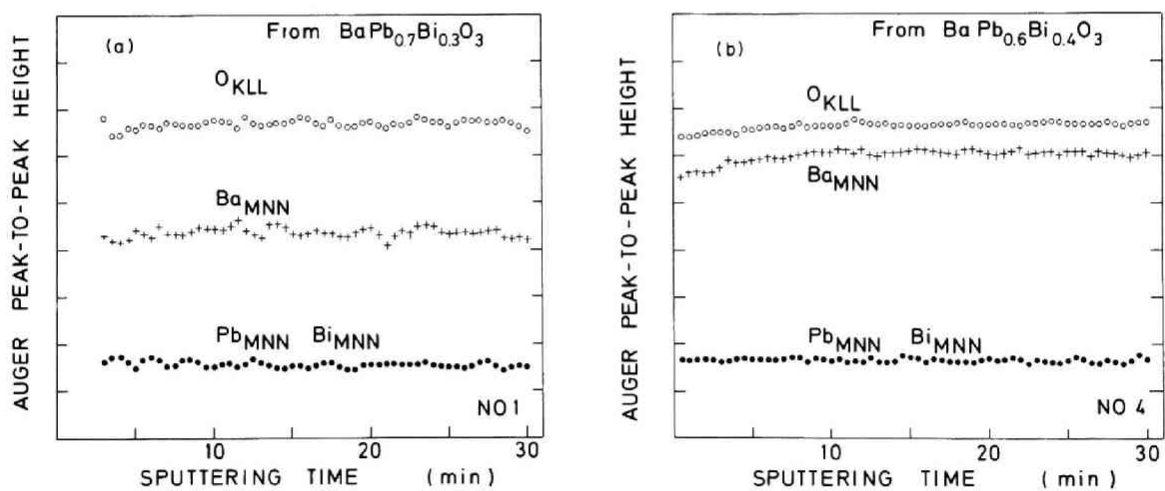


図 3.4 オーギュピークの膜厚方向分布

(a)  $x = 0.3$ , (b)  $x = 0.4$



### 3.4.2 化学分析

オージェ分析した試料を更に化学分析した。分析方法はBaに関しては炎光光度法、PbとBiに関しては原子吸光光度法である。結果を表3.5に示す。これから薄膜はペロブスカイト構造に結晶化しているが、化学量論組成のターゲットからスパッタした薄膜ではPb,Biが20～30%欠乏していることがわかった。

表 3.5 B P B 薄膜化学分析結果

試 料	No. 1	No. 4
タ ー ゲ ャ ッ ト	B 30	B 40
スパッタ条件	1.6 kV, $4 \times 10^{-2}$ Torr, Ar - 49 % O <sub>2</sub>	
Pb/Ba	0.474	0.471
Bi/(Pb, Bi)	0.358	0.411
B サイト欠乏率 [1-(Pb,Bi)/Ba]	26.2 %	20.1 %

Ba : 炎光光度法

Pb, Bi : 原子吸光光度法

### 3.4.3 薄膜の蛍光X線分析 (X F A)

薄膜の組成分析には化学分析が最も正確であると考えられるが、分析用試料として大面積の薄膜が必要であること（精度を上げるため）、さらに薄膜を溶解することなどの欠点がある。したがって、B P B 薄膜の組成分析の場合はむしろX F A のほうが適していると考えられる。X F A による組成分析では検量線が必要であるが、本研究ではBa, PbとBiのX線吸収係数を考慮した膜厚依存検量線群を作製し、付録に示したように、蛍光X線分析値と化学分析値が良く一致することを確認した。PbとBiを含む試料ではPbとBiのX線吸収係数が他の元素と比較して非常に大きいので、必ず付録に示すような検量線群が必要となる。このことを考慮せずに、B P B 薄膜のX F A 分析にバルクに対する検量線を使用するとBaを過剰に評価することになる。

以下に示すB P B 薄膜の組成は上記の検量線に基づいたX F A 組成分析の結果を用いたものである。

### 3.4.4 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜組成とターゲット組成の関係

超伝導性の優れたB P B 薄膜を得るためには、薄膜の組成を化学量論比にすることはもちろ

ん、超伝導性を支配する組成比  $x$  を十分に制御する必要がある。以下の実験結果に示すように BPB の薄膜からは Pb と Bi が大量に欠乏し易い。したがってターゲット組成と薄膜組成は一般に異なり、その違いはある一定の傾向を有する。この傾向を十分把握すれば、薄膜の化学量論組成は、ターゲット組成を最適に選択することによって達成することが可能である。以下において BPB 薄膜の組成とターゲット組成の関係を明らかにし、最適ターゲット組成を決定する。

ターゲットに B 25, B 30, B 40 を使用した場合の BPB 薄膜の Pb/Ba 比および Bi/(Pb, Bi) 比を図 3.5 と図 3.6 に示す。Pb/Ba 比はターゲットの Pb/Ba 比と共に増加する傾向を示し、ターゲット組成が反映されているが、全体として化学量論比よりも小さく、Pb の欠乏が非常に大きいことがわかる。また、Pb/Ba 比はスパッタ雰囲気圧力が高い程大きくなり、Pb の欠乏が減少する傾向を示すが、化学量論組成を得るには困難である。

一方、Bi/(Pb, Bi) 比すなわち Bi の割合 ( $x$  に対応する) はスパッタ雰囲気圧力に対してほぼ一定で、ターゲットの組成比  $x$  よりもわずかに大きい程度であり、ターゲット組成がほぼ反映されている。

以上のように、化学量論組成のターゲットを使用した場合には Pb そして Bi が大幅に欠乏する傾向を示すことが明らかになった。したがって必要とする化学量論組成の BPB 薄膜を得るには、欠乏する Pb および Bi をあらかじめターゲット中に余分に補償しておくことによ

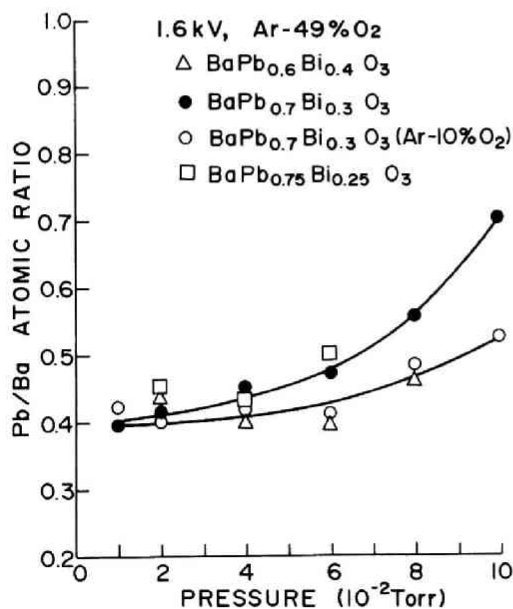


図 3.5 BPB 薄膜における Pb/Ba 比のスパッタ雰囲気圧力依存性

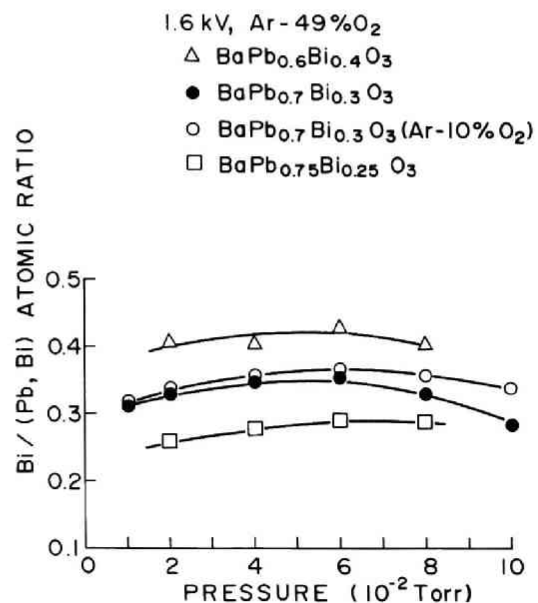


図 3.6 BPB 薄膜における Bi/(Pb, Bi) 比のスパッタ雰囲気圧力依存性

て可能である。Pb および Bi の補償法としては、3.2 節で一部述べた混合粉末ターゲットによる方法がある。Pb を補償するために混合粉末を用いてペロブスカイト酸化物の薄膜を製作した例として PLZT の場合<sup>116,117)</sup>があげられる。この例では、PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> および TiO<sub>2</sub> の混合粉末からなるターゲットを用いても PLZT 薄膜が得られている。BPB の場合においても補償粉末として PbO<sub>2</sub> と Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を BPB と混合して粉末ターゲットにしたものを用いほぼ化学量論組成の BPB 薄膜を得ることができた。ただし、得られた薄膜はほとんど非晶質であった。また表面にはくもりがみられ、良質の薄膜を得ることは困難だった。熱処理を施しても、完全に超伝導に転移しないか、あるいは転移しても  $T_c$  は低かった。本研究では超伝導性の良い薄膜製作に重点を置いたため、さらに品質の良い BPB 薄膜を得るべく (Pb, Bi) 補償ターゲットを採用した。(Pb, Bi) 補償ターゲットの組成(調合時)およびその製法はすでに表 3.2 にまとめて示した。

X線回折により Pb, Bi 補償ターゲットの焼成直後の磁器表面はペロブスカイト酸化物(すなわち BPB)によって構成されているが、内部では BPB と Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> もしくは (Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型の固溶体との混合物より成ることが確認できた。

(Pb, Bi) 補償ターゲットを用いた場合にも、化学量論組成ターゲットを用いた場合と同じようにペロブスカイト構造の結晶性薄膜を得ることができた。

B 30, 1.5 B 30 および 2 B 30 ターゲットを用いて得られた薄膜の XFA 組成分析による Pb/Ba 比および Bi/(Pb, Bi) 比を図 3.7 および図 3.8 に示す。(Pb, Bi) 補償ターゲットを用いることによって、BPB 薄膜中の Pb と Bi の欠乏も十分に補償され、かつ、1.5 B 30 もしくは 2 B 30 ターゲットを用いることにより化学量論組成の BPB 薄膜が得られることが明らかになった。ただし、図 3.7 と図 3.8 からわかるように、Pb/Ba 比および Bi/(Pb, Bi) 比はスパッタ条件依存性、特にスパッタ雰囲気圧力依存性を有する。したがって、精度良くスパッタ条件を制御することにより、BPB 薄膜の化学量論組成を達成することが可能である。また、BPB 薄膜の超伝導特性はスパッタ条件依存性を有するために、最適ターゲット組成も独立に決定することはできない。その主な理由は、酸素を含めた化学量論組成の決定には図 3.7 および 3.8 からだけでは判断できないからである。酸素の組成比は(具体的には酸素欠陥は)電気的性質から類推することによって可能となる。次節で BPB 薄膜組成のスパッタ条件依存性、およびそれに基づいて最適ターゲット組成を明らかにする。

#### 3.4.5 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜組成とスパッタ条件の関係

前項 3.4.4 の図 3.7 および図 3.8 に示した BPB 薄膜組成の Pb/Ba 比および Bi/(Pb, Bi)

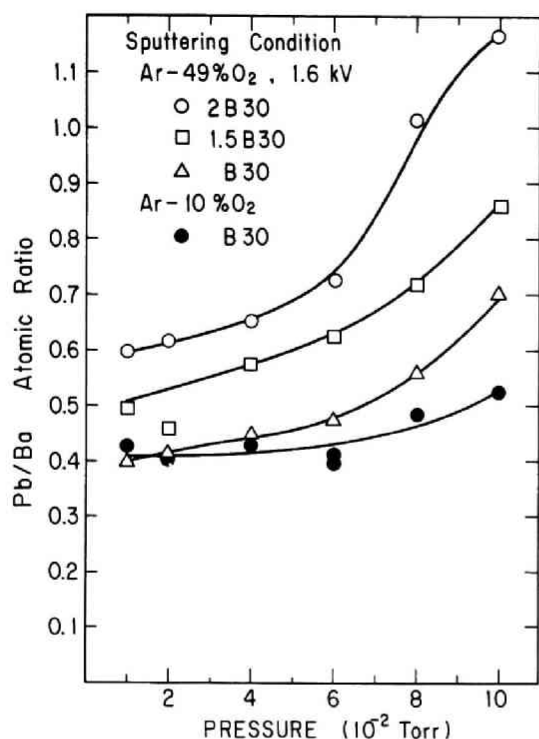


図 3.7 (Pb, Bi) 補償ターゲットより得られた BPB 薄膜における Pb/Ba 比のスパッタ雰囲気圧力依存性

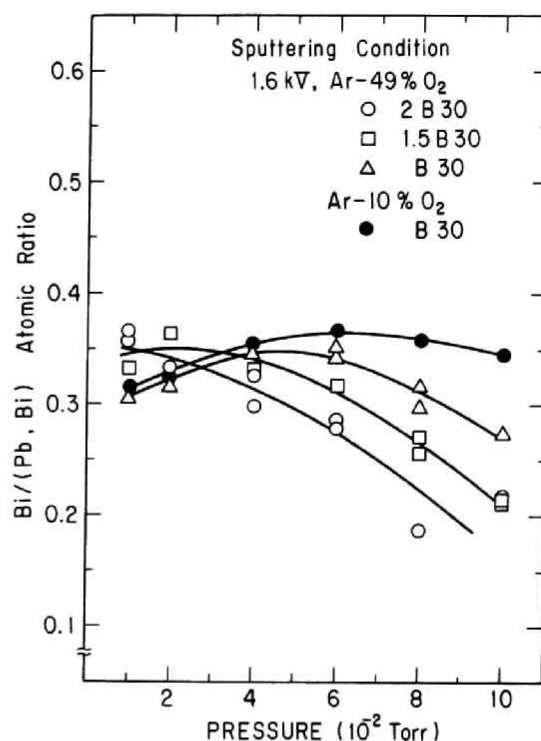


図 3.8 (Pb, Bi) 補償ターゲットより得られた BPB 薄膜における Bi/(Pb, Bi) 比のスパッタ雰囲気圧力依存性

比は明らかにスパッタ条件に依存しており、スパッタ時の雰囲気圧力が高くなるほど Pb/Ba 比は大きくなり、 $8 \times 10^{-2}$  Torr (Ar-50%O<sub>2</sub> 混合雰囲気の場合) 以上になるとその傾向はさらに顕著になる。すなわち、雰囲気圧力が高くなるほど、Pb の基板への付着量が増加し、BPB 薄膜の Pb 欠陥量は減少する。一方、Bi/(Pb, Bi) 比はスパッタ雰囲気圧力の増加とともに最初わずかに増加の傾向を示すが途中から逆に減少する。さらに、同じ雰囲気圧力においても混合雰囲気中の酸素の割合が大きいほど、上に述べた雰囲気圧力依存性は著しくなる傾向を持つ。以上のことは、BPB 薄膜の組成がスパッタ雰囲気圧力、特にスパッタ時の酸素分圧に強く依存することを示している。Bi/(Pb, Bi) 比の雰囲気圧力依存性が一定でなく、圧力の増加とともに減少することから、Pb と Bi の基板への堆積傾向はわずかに異なることがわかる。BPB 薄膜のスパッタ堆積過程では、したがって、一般に酸素分圧が増加するほど Pb と Bi が堆積しやすくなり、その傾向は Bi に比較して Pb のほうが著しいことがわかる。

以上の元素による堆積の仕方の相違をさらに詳しく調べるために、雰囲気圧力の異なる二種のスパッタ条件

- (I) 1.6 kV  $6 \times 10^{-2}$  Torr (Ar-49% O<sub>2</sub>)

(II) 1.6 kV  $8 \times 10^{-2}$  Torr (Ar - 49% O<sub>2</sub>)

でBPB薄膜を作製し、各元素の量、組成、および膜厚の平面内分布（半径70mm以内の径方向分布）を測定した。測定結果を図3.9から図3.11に示す。図3.9の膜厚分布で特徴的なことはターゲット外周部分（図中矢印のある部分）において膜厚にピークあるいは肩を有することであり、かつ、ピークの位置がスパッタ雰囲気圧力に依存し圧力が高くなると内部の方にシフトすることである。この膜厚の径方向分布においてピークあるいは肩が存在する原因を調べるためXFAによる二次X線強度（BaL $\alpha_1$ , PbL $\alpha_1$ , BiL $\alpha_1$ ）の径方向分布を測定した結果を図3.10に示す。図3.10において、各特性X線の強度は各元素の濃度に比例するから、それぞれの径方向分布曲線はBPB薄膜中のBa, Pb および Bi 濃度の径方向分布とみなすことができる。

図3.10では中心の値で正規化してある。Baの分布は中心から離れるほど堆積量が少なくなっており、比較的高いスパッタ圧力時（この場合では $6 \sim 8 \times 10^{-2}$  Torr）における典型的な分布と考えられ、<sup>118)</sup>スパッタされた粒子が基板まで飛来する過程で多数回の散乱を受けていることを反映している。一方、Pb および Bi の分布をみると、Baの分布とは極めて対照的に、ターゲット外周付近でピークを持つプロファイルになっており、図3.9のピークはPb および Bi の特異な堆積の仕方に起因していることがわかる。しかも、スパッタ圧力が $6 \times 10^{-2}$  Torr から $8 \times 10^{-2}$  Torr へとわずかに変わっただけであり、Baの堆積にはほとんど変化をもたらしていないにもかかわらず、Pb と Bi ではピークの位置が内側に移動するとともに、分布が平坦化する。BPB薄膜のスパッタにおける以上のPb と Bi の堆積のふるまいはBPBに特有のものであり、酸素分圧と密接な関係を持つことを示している。これらの機構については3.7節において考察する。

図3.11にはBPB薄膜のPb/Ba比とBi/(Pb, Bi)比の径方向分布を示す。ターゲット外周部分における図3.10のピークを反映して組成にも大きな変化がみられる。この組成の径方向分布はスパッタ雰囲気圧力が高くなるほど平坦化する傾向を有する（特にBi/(Pb, Bi)比）。しかし、均一な組成の得られる領域は限られており、ターゲット径60φにおいて直径約30φ以内の部分である。本実験では25.4mm角の基板を用いており、基板内の均一性は得られると考えられる。

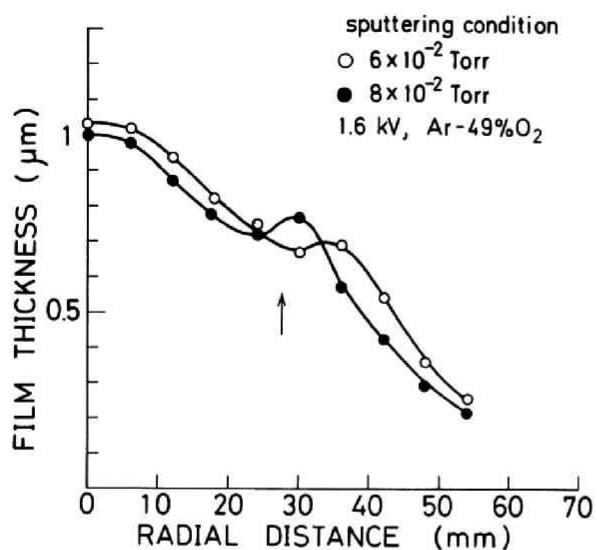


図 3.9 BPB 薄膜の膜厚径方向分布

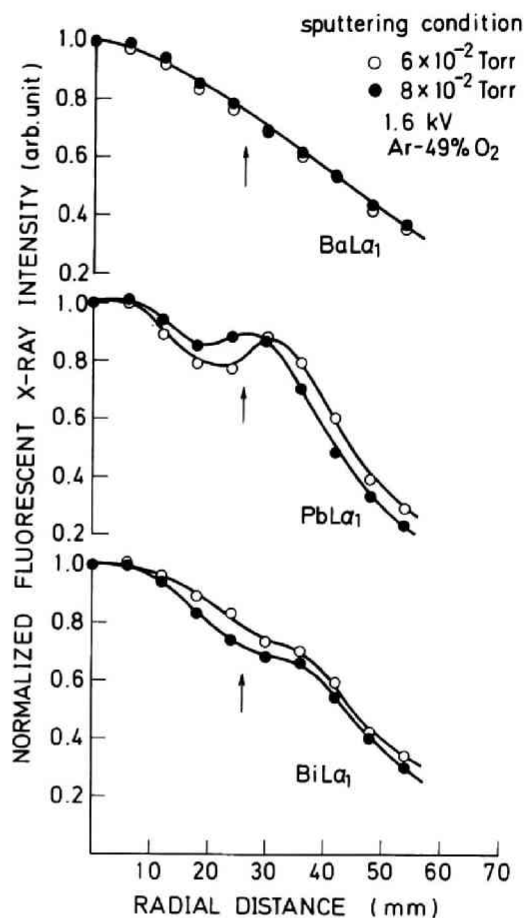


図 3.10 BPB 薄膜の  $BaLa_1$ ,  $PbLa_1$  および  $BiLa_1$  強度の径方向分布

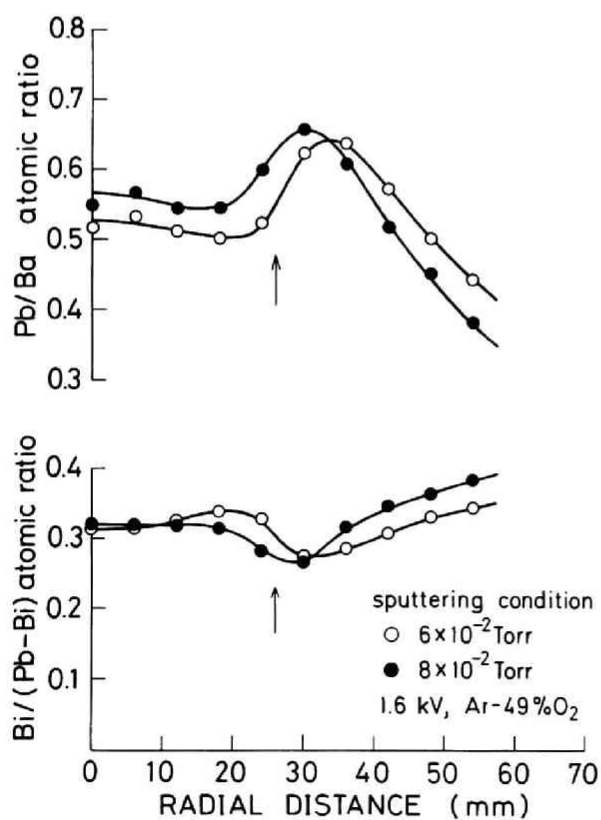


図 3.11 BPB 薄膜における  $Pb/Ba$  比および  $Bi/(Pb, Bi)$  比の径方向分布

### 3.5 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> スパッタ薄膜の結晶性

BPB 磁器ターゲットあるいは (Pb, Bi) 補償ターゲットを用いた場合には基板温度約 200℃以上で結晶性の BPB 薄膜が得られた。結晶化のための臨界となるこの基板温度 200℃ は固定された値ではなく、スパッタ雰囲気圧力が高くなるほど、あるいは高周波入力電力が小さくなるほど高くなる。したがって、極めて高い雰囲気圧力や、あるいは高周波電力の小さいスパッタ条件で結晶性の BPB 薄膜を得るためには、基板温度をさらに高くする必要がある。

Gilbert らは超伝導 BPB 薄膜を得るために、最初スパッタにより Pb および Bi の過剰な ((Pb, Bi)/Ba ≃ 2) 非晶質 BPB 薄膜を堆積させ、その後熱処理により結晶化させるとともに、過剰な Pb と Bi を蒸発させて化学量論組成には近い BPB 薄膜を得ている。しかし、このような方法では、膜厚を非常に厚くする必要があること (Gilbert らの場合、推定数 10 μm) 薄膜表面が粗くなること、Pb と Bi の多量の蒸発を伴うので信頼性と再現性に乏しいこと、そして ~1000 Å 程度の薄い薄膜を得ることが困難であることなどの欠点があり、超伝導デバイスへの応用を目的とした場合適当ではない。したがって本研究においては、上のような欠点を排除するため、スパッタ直後の状態で (as-sputtered) 結晶化している BPB 薄膜を得ることを主として検討した。

#### 3.5.1 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の結晶配向性

印加高周波電圧約 1.2 kV 以上、雰囲気圧力  $4 \sim 8 \times 10^{-2}$  Torr のスパッタ条件の場合に BPB 薄膜は立方晶ペロブスカイト構造の [100] 方向に配向して成長し、良質の結晶性薄膜が得られる。図 3.12(a) と (b) に as-sputtered BPB 薄膜の X 線回折図形を示す。基板にはコーニングマイクロシート 0211 を用いた。図 3.12(a) は雰囲気ガスが Ar-49% O<sub>2</sub> の場合 (b) は Ar-10% O<sub>2</sub> の場合である。いずれの場合も雰囲気圧力が小さい場合には結晶化がみられるものの結晶性は良くない。雰囲気圧力を増してゆくと結晶性は良くなると同時に、立方晶ペロブスカイト構造の (200) ピークが大きくなり、(100) 面が配向して成長する傾向がみられる。この傾向は、Ar-49% O<sub>2</sub> 雰囲気では  $6 \times 10^{-2}$  Torr, Ar-10% O<sub>2</sub> 雰囲気では  $8 \times 10^{-2}$  Torr の圧力まで増加し続け、それより高い圧力では再び結晶性が悪くなってしまうか、非晶質膜になってしまう。これは高い雰囲気圧力のため、堆積速度が減少したことおよび基板に到達する粒子のエネルギーが散乱により減少したことによると考えられる。

また、(100) 面の強い配向を示す圧力は Ar-10% O<sub>2</sub> 雰囲気の方が Ar-49% O<sub>2</sub> 雰囲気よりも高いが、このことは雰囲気中の酸素分圧が大きいことが BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の成長に効果

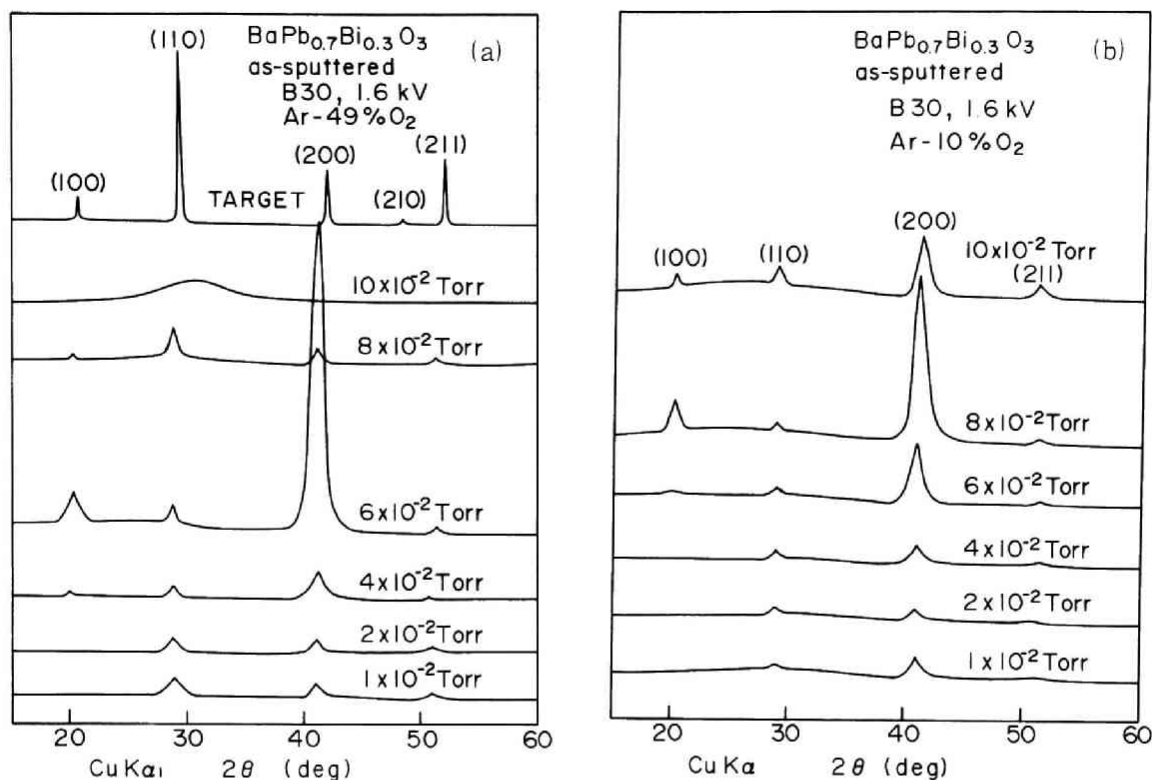


図 3.12 種々のスパッタ雰囲気気圧のもとで堆積させた BPB 薄膜の X 線回折パターン

(a) Ar-49%  $\text{O}_2$  混合ガス雰囲気 (b) Ar-10%  $\text{O}_2$  混合ガス雰囲気

的であることを示し、かつ、堆積速度および粒子の基板入射エネルギーの適当な大きさが必要であることから、最適スパッタ条件が存在するといえる。

ガラス基板上には (100) 面が配向するが、Si (111) 面基板に同一条件でスパッタした場合には (200) ピークと同時に (222) ピークも顕著に大きくなり、(111) 面の配向すなわち基板の結晶方位の影響がみられた。また、この傾向を促進するために高い基板温度も試みたが  $200^\circ\text{C}$  以上になると (222) ピークは逆に減少し、(200) ピークのみが大きが残ったが、これは Ar- $\text{O}_2$  混合雰囲気中で Si 基板の表面が酸化されて  $\text{SiO}_2$  で覆われてその結果、ガラス基板と同じ効果になってしまったためと考えられる。

(Pb, Bi) 補償ターゲット (1.5 B 30, 2 B 30) を用いた場合にも同じような (100) 面の配向が観測された。また、本研究で主として用いたサファイア (01 $\bar{1}$ 2) 面単結晶基板の場合にも同じように (100) 面配向の BPB 多結晶薄膜が得られた。しかし (100) 面に完全に配向したものは得られなかった。また基板温度を  $400^\circ\text{C}$  まで上げた場合でもエピタキシャル成長は観測されなかった。

RF スパッタ法によるペロブスカイト形酸化物のエピタキシャル成長の例としては PLZT



などがあるが、<sup>119)</sup> 基板温度が 500～600℃ であり、他のペロブスカイト酸化物のエピタキシャル成長<sup>120)</sup>でも同様の基板温度が要求されている。本実験で  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  のエピタキシャル成長が認められなかったことの主な理由は基板温度が低いためと考えられる。BPB 薄膜のエピタキシャル成長はしかし、マグネトロンスパッタ法を用いることにより達成することができる。詳細は第 5 章に述べる。

as-sputtered BPB 薄膜の格子定数は  $x = 0.3$  の場合、立方晶ペロブスカイト構造において 4.35～4.41 Å であり、バルクの値よりも 2～3% 大きくなっている。またこの格子定数はスパッタ雰囲気圧力が高いほど、酸素分圧が高いほど、そして基板温度が高いほど小さくなる傾向を有する。しかし、いずれにおいても、as-sputtered 薄膜では(第 5 章に述べる基板温度 600℃ 以上のエピタキシャル成長の例を除いて)バルクと同じ格子定数を得ることはできず、また、そのままでは超伝導を示さないので熱処理する必要がある。

### 3.5.2 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜の粒界構造

以上述べた方法によって得られる BPB 薄膜は多結晶薄膜である。as-sputtered BPB 薄膜の結晶粒径は、SEM により明確な境界は観察することはできなかったが 500～1000 Å 程度と評価することができた。ただし結晶化部分はそれよりもさらに小さく、周囲および境界部分は非晶質層になっていることが考えられる。これらの粒径は熱処理により約 2000 Å 程度まで粒成長により大きくなる。図 3.13 に熱処理した BPB 薄膜結晶粒の SEM 写真を示す。また、結晶化部分が非晶質部分に比較して少ない BPB 薄膜を熱処理した場合の結晶粒の写真を図 3.14 に示す。

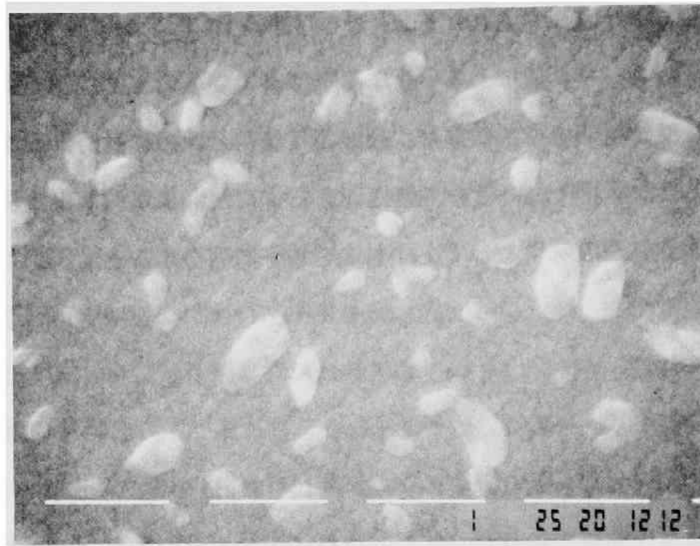


図 3. 13 BPB 薄膜結晶粒の SEM 写真。  
(白線が  $1\ \mu\text{m}$ )

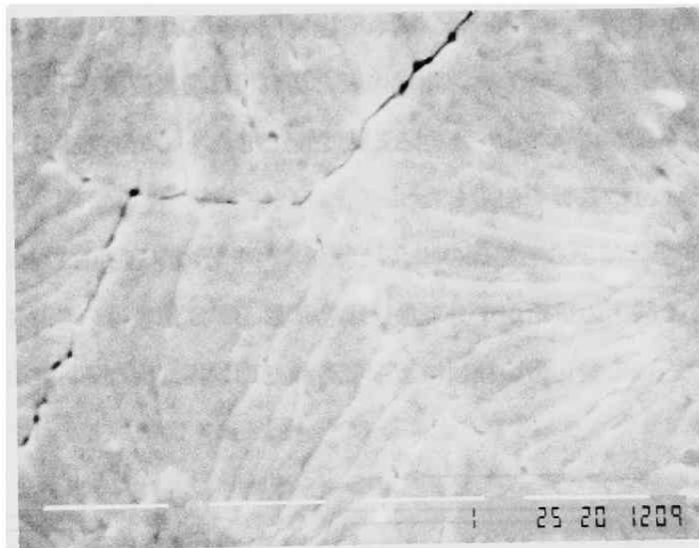


図 3. 14 非晶質部分を含む BPB 薄膜を熱処理  
した場合の結晶粒の SEM 写真。  
(白線が  $1\ \mu\text{m}$ )  
粒の成長の様子とクラックの生成が  
わかる

### 3.6 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の熱処理効果

前節までに述べたスパッタ法によるBPB薄膜はペロブスカイト構造を有する多結晶薄膜であるが、そのままでは超伝導を示さない。超伝導性を得るためには、薄膜を熱処理する必要がある。非晶質のBPB薄膜においても、熱処理を施すことにより同じように超伝導性を得ることができる。この熱処理の効果として主なものを以下に列挙すると、

- (1) 格子定数の減少
- (2) 結晶粒の成長
- (3) 酸素欠陥の回復

があげられる。これらの総合的な効果により、 $\sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の電気伝導性と超伝導性が得られる。(2)の結晶粒成長は前節で触れた。ここでは格子定数の減少について述べる。

#### 3.6.1 熱処理方法

熱処理方法および試料配置を図3.15に示す。BPB薄膜は基板とともにアルミナ製の基板立てに立てた。基板立ての底および周囲にはPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末を配置し、酸化鉛雰囲気気源とした。また、雰囲気効果を良くするために、全体をアルミナ製の坩堝で覆った。このアルミナ坩堝には幅約1mm高さ約2mmの切り目を入れた。これらを雰囲気炉の中に入れ酸素で置換した後、酸素ガスを流しながら、昇温熱処理した。坩堝の縁の切れ目は酸素置換を十分にすること、および流れる酸素ガスの一部が坩堝の中にも回ることを配慮したものである。BPB薄膜の面が酸素の流れと対向するように基板を配置した。

図3.15のような配置による熱処理の場合酸素ガスが十分に存在することが非常に重要である。坩堝に切り目がなく酸素の供給が十分でない場合にはBPB薄膜は白色に変質してしまう。また酸化鉛雰囲気気源となる酸化鉛の種類によっても熱処理効果は異なる。<sup>121)</sup>ここで述べた方法は第

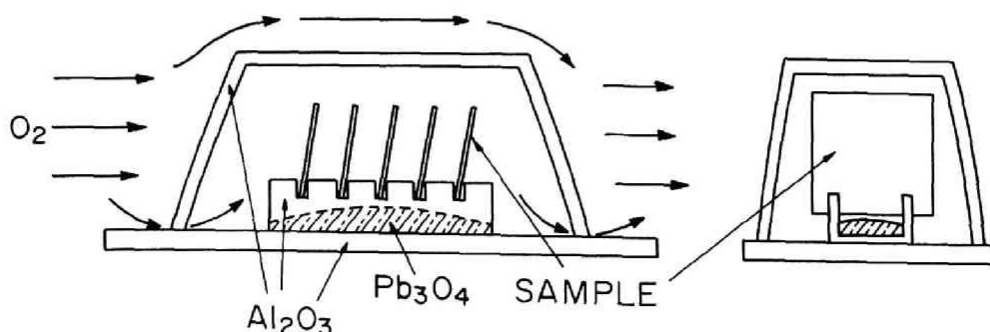


図3.15 BPB薄膜の熱処理の配置構成

7章で述べる粒界ジョセフソン接合の特性が最も良くなる条件に則している。特に、酸化鉛雰囲気用  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  粉末としては、 $\text{PbO}_2$  粉末のみを  $550^\circ\text{C}$  において12時間加熱して前処理した粉末を用いた場合に安定にBPB薄膜が得られることがわかった。

以上述べたような酸化鉛雰囲気をを用いる方法によらないBPB薄膜の熱処理も可能である。たとえば空気中あるいは酸素雰囲気においても可能である。しかし、十分な超伝導性と表面平坦性を得ることは困難である。特に、 $1000\text{ \AA}$  あるいはそれ以下の薄い薄膜を得ることが困難であった。その原因は熱処理時においてBPB薄膜表面から、PbとBiが蒸発するためであり、膜厚が薄くなるほど著しい。酸化鉛雰囲気の効果はこのPbとBiの蒸発を抑制することにある。

BPB薄膜堆積の基板として、主としてサファイヤ基板を用いたが、その場合上記の方法で問題はない。ガラス基板を用いた場合には熱処理温度を  $550^\circ\text{C}$  以上に設定すると、BPB薄膜の基板との接触部分がガラスと反応する。これは、Ba、PbおよびBiの酸化物が全てガラスを構成する化合物であることによると考えられる。したがって薄い薄膜の熱処理には注意を要する。

### 3.6.2 熱処理温度および時間依存性

図3.16に、室温から約  $500^\circ\text{C}$  まで温度を上げた場合の as-sputtered BPB 薄膜の抵抗率温度依存性を示す。約  $400^\circ\text{C}$  までは as-sputtered BPB 薄膜は半導体的特性を示しているのに対し、 $400^\circ\text{C}$  以上になると抵抗率が急激に減少し、熱処理効果が現われる。 $450^\circ\text{C}$  以上で特に著しくなる。この部分の急激な抵抗率の減少は主として結晶粒間の非晶質層が結晶化したためと考えられる。図3.17には同じようにして as-sputtered BPB 薄膜を  $550^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $550^\circ\text{C}$  で保持した場合の抵抗の時間依存性を示す。図3.16の  $450^\circ\text{C}$  以上における抵抗の急激な減少は約2時間で飽和するが、その後長時間にわたってゆっくりした抵抗の減少が続く。この後半の抵抗減少は約10時間以上かかって飽和する。この遅い抵抗の減少に現われる熱処理効果の機構としては、主に酸素欠陥の回復、格子定数の減少など、酸素の拡散、原子の再配置を伴うものであると考えられる。したがって熱処理効果の後半の効果は温度が高いほど活性となり、したがってまた温度が低ければ飽和するまでそれだけ長時間を要することになる。

図3.18にBPB薄膜の格子定数と、結晶性の一つの指標であるX線(200)回折ピークの半値幅の熱処理時間依存性を示す。熱処理温度は  $550^\circ\text{C}$  に設定し、空気雰囲気中で行った結果である。格子定数の減少は約12時間を要するが、半値幅の減少が飽和するまでは約24時間要することがわかる。これは図3.17の抵抗の減少する時間と同じかそれ以上であり、酸素拡散および原子再配列と関係する熱処理効果を示唆するものと考えられる。

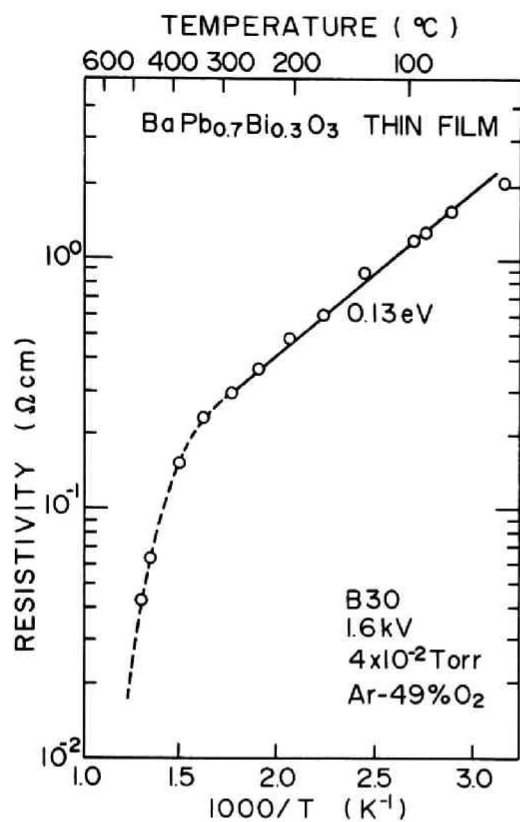


図 3. 16 as-sputtered BPB 薄膜の  
温度上昇に伴う抵抗率の変化

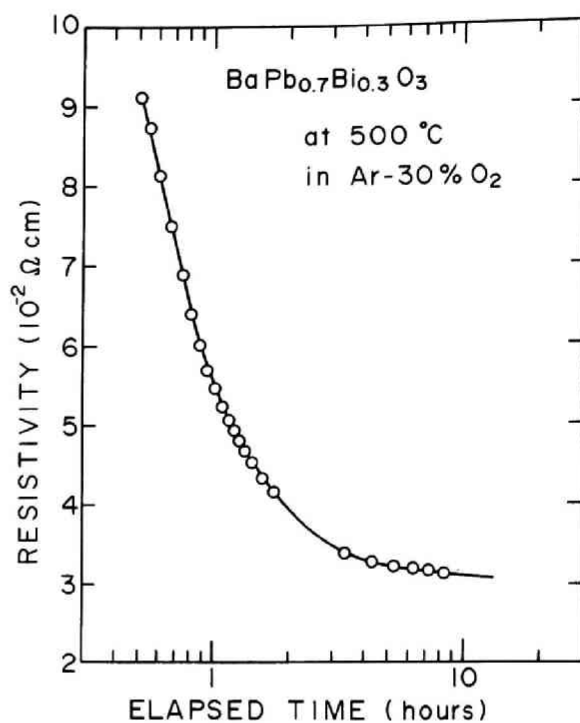


図 3. 17 500°Cに保持した as-sputtered  
BPB 薄膜の抵抗率の時間変化

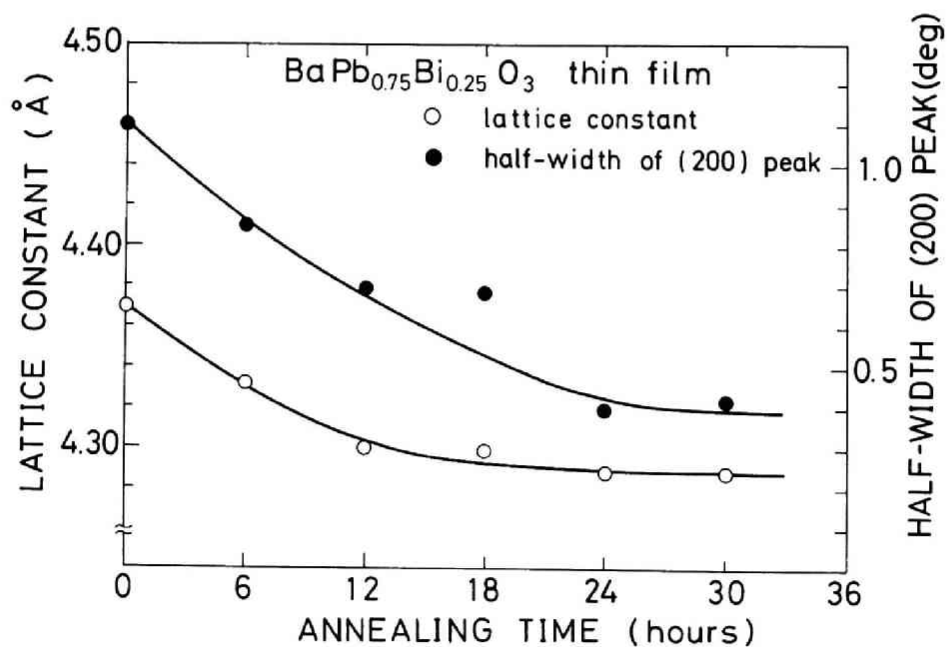


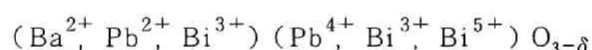
図 3. 18 格子定数およびX線(200)回折ピーク半値幅の熱処理時間依存性。  
熱処理温度は550°Cで空气中。

### 3.7 考 察

スパッタ法によるBPB薄膜堆積の特徴を以下に列記する。

- (1) 広い組成範囲でペロブスカイト形結晶構造を構成する。
- (2) Pb および Bi が多量に欠乏しやすい。
- (3) スパッタ雰囲気酸素分圧依存性が大きい。

このうち、特徴(1)ではPbとBiの多い組成では明らかに固溶範囲を持つが、<sup>122,123</sup>PbとBiの足りない組成においてもペロブスカイト構造を構成し得るということはスパッタ薄膜という状態において、PbとBiイオンまたは酸素イオンの欠陥が凍結されているためと考えられる。ただし、後者の場合、すなわちPbとBiが欠乏しているBPB薄膜は不安定で、空気中の水分と反応して数ヶ月のうちにほとんど変質してしまう。一方、PbとBiが多い組成は固溶範囲にあるため化学的にも安定である。この組成範囲ではBPBの化学式は



という形になっていると考えられる。PbとBiが多い領域にペロブスカイト構造の固溶領域を持つということはBPB薄膜製作という観点から非常に重要な意味を持つ。すなわち、スパッタ法という非平衡に近い状態で薄膜を堆積させる場合においては必ず組成ずれを伴い、厳密に化学量論比に組成を制御することは非常に困難である。ところが、BPBのように、PbとBiの過剰側に比較的広い組成範囲固溶領域が存在し、かつ、超伝導性はその範囲内でほとんど変化しない場合には、薄膜組成がその範囲内に入れば良いため、ある程度のバラツキが許容され組成制御が極めて容易になる。(Pb, Bi)補償ターゲットはこの性質を反映させたものである。

次に特徴(2)のPbおよびBiの多量欠乏の原因を考察する。高周波スパッタ法では放電ガスプラズマのイオンと電子の質量が大きく異なることおよび電極の非対称的な構造と配置の仕方のために、陰極は一定時間後負の電圧に自己バイアスされてしまう(negative self-bias)。この負自己バイアスの大きさは雰囲気圧力にも依存するが、主として印加高周波電圧に比例して大きくなる。この負自己バイアス部分は放電中の陰極ダークスペースとして観測することができる。プラズマ中の陽イオンはこの負自己バイアスにより加速されてターゲットに衝突しターゲット中の原子をスパッタすることになる。スパッタされた原子は中性ならばそのまま最初の運動エネルギーを持って基板の方向に飛来して行く。ところが、正にイオン化しているスパッタ原子の場合には、その運動エネルギーがこの負自己バイアスよりも大きい場合に基板の方向に飛来して行くが、それ以外の場合にはターゲットの方にもどされてしまう。BPBで

は Pb と Bi がイオン価の高い状態にあるためにスパッタされた後もイオン化している確率が Ba よりも大きく、したがって BPB 薄膜において Pb と Bi の欠乏を招くと考えられる。一方、Bi では高いイオン価状態にある数が全体の約半分程度であり、スパッタされた Bi 粒子のイオン化比率は Pb に比較して少ないと考えられる。その結果として  $\text{Bi}/(\text{Pb}, \text{Bi})$  比はターゲットに比較して薄膜の方がわずかながら大きくなったものと考えられる。

Gilbert ら<sup>64)</sup> の得た BPB 薄膜では、本章の結果とは反対に、Pb と Bi が化学量論組成の約 2 倍の組成になっている。これは Gilbert らの採用した極端なスパッタ条件 (200V,  $1.5 \times 10^{-1}$  Torr) によると考えられる。このような条件のもとでは負自己バイアスは極めて低くなり、Pb と Bi 粒子はイオン化していても比較的自由に基板方向への拡散が可能となる。一方、Ba 粒子は、Pb と Bi よりも質量が軽いために圧力の高い雰囲気ガス粒子によって大きく散乱されるので、結果的に薄膜は Pb と Bi の極端に過剰な組成になったものと考えられる。しかしながら、このような条件では堆積速度は非常に小さくなり ( $10 \sim 20 \text{ \AA}/\text{min}$ ) かつ得られる薄膜は非晶質薄膜になる。

最後に特徴(3)の酸素雰囲気圧力依存性について考察する。酸素分圧の高いスパッタ条件においては、Pb と Bi のイオン化した粒子の一部は雰囲気中の酸素と反応し形成される中性粒子の数が多くなる。この酸素雰囲気により中性化された粒子は負自己バイアスに関係なく基板に到達することが可能になるために Pb と Bi の欠乏は減少することになる。しかし、化学量論組成の BPB ターゲットを用いた場合には必ず Pb と Bi の欠乏を伴うので、酸素分圧の増加のみによっては化学量論組成の BPB 結晶薄膜を達成することはできない。

一方、酸素雰囲気は BPB 薄膜の成長に対しても著しい効果を有する。ペロブスカイト結晶構造 BPB 薄膜の成長において、Pb と Bi は  $(\text{Pb}^{4+} \text{O}_6^{2-})^{8-}$  または  $(\text{Bi}^{3+(5+)} \text{O}_6^{2-})^{9-(7-)}$  で示される酸素八面体のイオン配位をとる必要があり、BPB 結晶薄膜を堆積させるためには十分な酸素量が必要である。図 3.12 は酸素分圧が高い場合に結晶性の良質な薄膜が得られることを示しており、以上のことを裏付けている。酸素分圧の低い状態では  $(\text{PbO}_6)$  酸素八面体の形成が十分ではなくなり、したがって Pb と Bi のペロブスカイト構造への組みこまれる量が減少する。さらに付着した Pb と Bi の一部は再スパッタされて、BPB 薄膜中の Pb と Bi の欠陥量はますます増加するとともに、結晶品質の劣化を招いてしまう。このように、スパッタ法による BPB 薄膜の結晶成長においては酸素分圧が十分に高いことが必要不可欠であり、本章で述べた組成と結晶性に加え、次章で述べる電気的特性にも影響する極めて重要な要因である。

### 3.8 ま と め

高周波二極スパッタ法によるペロブスカイト構造  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  薄膜の製作に関して以下の結論を得た。

- (1) 高周波スパッタ法によって BPB 薄膜を得ることができる。BPB 薄膜は広い組成範囲においてペロブスカイト構造を有する。このようにして得られる BPB 薄膜では Pb と Bi が Ba に比較して著しく欠乏し易い。しかし、Pb と Bi を Ba よりも過剰に調合した補償ターゲットを用いることにより化学量論組成の BPB 薄膜を得ることができる。
- (2) BPB 薄膜のスパッタ過程において、雰囲気中の酸素分圧を高くすることにより、Pb と Bi の酸素八面体形成を容易にして、結晶成長を促し、かつ Pb と Bi の欠乏を抑制することが可能である。



## 第4章 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の基礎的性質

### 4.1 はじめに

BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BPB) 系の金属的電気伝導 ( $x < 0.3$ ) は, Sleight<sup>45)</sup> による簡単なバンド構造モデルによれば, O の 2p バンドと Pb (または Pb と Bi) の 6s バンドのわずかな重なりで帰結することができる。Mattheiss と Hamann<sup>66)</sup> のバンド計算の結果も, 状態密度の小さい O と Pb の 10 バンド中にフェルミレベルが存在するという, ほぼ同じ特徴を示している。このように BPB では, Pb, Bi および O の構成, すなわち, ペロブスカイト構造における酸素八面体の形成が非常に重要な役割を示しており, Pb, Bi あるいは O の欠陥は BPB の電気伝導については超伝導性に大きく影響する。前章では主として Ba, Pb および Bi に注目して薄膜組成を分析し, 化学量論組成を得るための製作条件を明らかにしてきた。しかし, O を含めた化学量論組成を決定することは現在の分析技術の精度の範囲を超えている。したがって, 本研究では酸素に関しては電気的性質に着目することにより, 化学量論組成からの偏り (あるいはこの場合は酸素欠陥量) の程度を推測した。

本章で述べる BPB 超伝導薄膜は多結晶体であり, 結晶粒界は第7章で述べる粒界ジョセフソン接合が形成されている。したがって, 本章で述べる BPB 薄膜の電子輸送パラメータ (抵抗率, 移動度等) は, BPB の真の物性値を反映していない。BPB の電子輸送現象に関する説明は次章のエピタキシャル成長 BPB 薄膜を用いることで可能であり, その結果は第6章で述べる。

BPB は通常の金属と異なり, フェルミレベルの状態密度が 1 桁以上小さく, したがってまた, キャリア濃度も 1 桁以上小さい。この状況は縮退半導体に類似でありフェルミレベル付近のバンド構造は光学的性質に反映される。BPB の光学的性質の測定は前章において得られた良質な BPB 薄膜において可能となった。本章において, 光学吸収から考えられる BPB のバンド構造について明らかにする。

### 4.2 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の電気的性質

スパッタしたままの (as-sputtered) BPB 薄膜は半導体である。抵抗率など薄膜の電気

的性質はスパッタ時の雰囲気圧力特に酸素分圧に依存し、圧力が高くなると抵抗率は急激に減少する。同じ雰囲気圧力においても混合ガス中の酸素の割合が大きいほど抵抗率は小さくなる。図 4.1 に各種のターゲットを用いて酸素分圧を変化させて得られた as-sputtered BPB 薄膜の室温における抵抗率を示す。スパッタ雰囲気圧力が高くなると、抵抗率は急激に小さくなることがこれからわかる。また、同じスパッタ雰囲気圧力においても、混合ガス中の酸素の割合が増加すると、抵抗率は同じように急激に減少するという傾向を持つ。これから、as-sputtered BPB 薄膜の抵抗率は酸素分圧に主として支配され、酸素分圧が高くなると抵抗率は減少することがわかる。活性化エネルギーは抵抗率の減少に伴い、約 0.2 eV から 0.05 eV まで減少する。これは、BPB の電気伝導が酸素八面体位置の  $\text{Pb}^{4+}$  イオンあるいは  $(\text{Pb}^{4+} \text{O}_6^{2-})^{8-}$  八面体に由来しており、スパッタ中の酸素分圧が高くなることにより  $(\text{Pb} \text{O}_6)$  八面体の形成が容易になり、その結果 BPB 薄膜の電気伝導度が大きくなるという機構によると考えられる。しかし、スパッタ雰囲気圧力が高くなりすぎると、as-sputtered 薄膜は非晶質になり、抵抗

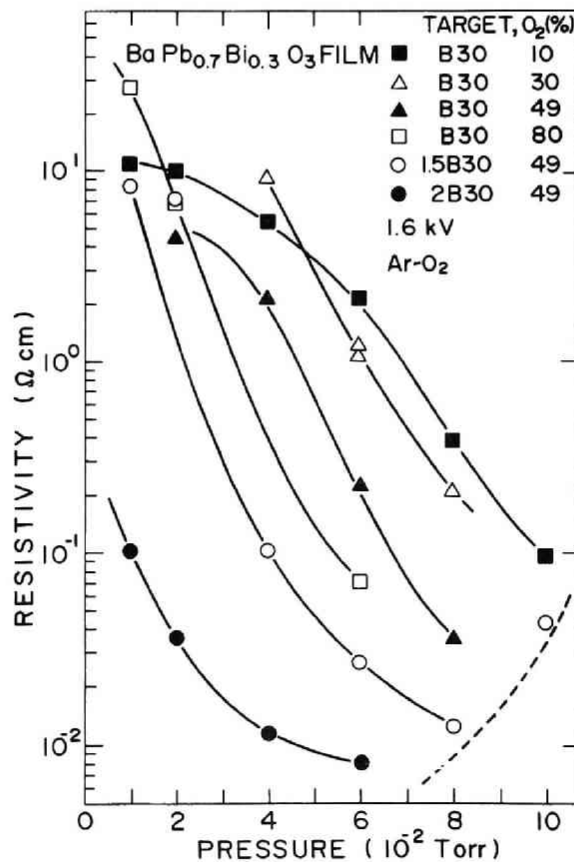


図 4.1 as-sputtered BPB 薄膜における室温抵抗率のスパッタにおける雰囲気圧力依存性

率は  $10^6 \Omega \text{cm}$  以上になってしまう。as-sputtered 薄膜が非晶質になる境界の臨界雰囲気圧力は、ターゲットの組成、混合雰囲気中の酸素の割合および基板温度に密接に関係し、基板温度が  $100 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$  の場合には図 4.1 中の点線で与えられる。この臨界雰囲気圧力はターゲット中の (Pb, Bi) 過剰量が増加するほど、混合ガス中の酸素の割合が増加するほど、そして、基板温度が低くなるほど、低くなる傾向を有する。以上述べた酸素分圧の増加に伴う抵抗率の急激な減少は臨界圧力以下において観察される。

後に述べるように、BPB 薄膜の超伝導は熱処理して得られるが、その特性は as-sputtered 時の抵抗率が小さいほど良いという関係がある。したがって、この臨界雰囲気圧力かその付近において、BPB 薄膜の化学量論組成の達成できる条件が最適スパッタ条件になる。前章で示したところの化学量論組成が得られるためのスパッタ条件が、実は、図 4.1 に照らしても、さらに以下に述べるところのすぐれた超伝導性を得るための最適スパッタ条件にも対応していることがわかる。

### 4.3 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の超伝導性

#### 4.3.1 実験方法

BPB 薄膜の超伝導転移温度は抵抗率の温度依存性を測定することにより決定した。抵抗率の測定は通常の直流四端子法を用いた。電極は金蒸着または銀ペーストを用いて形成し、In はんだ等によりリード線を取り出した。温度測定は Ge 温度計 (Scientific Instrument 社製) を用いた。測定用試料ホルダや回路等は第 2 章に述べたものと同じである。

膜厚の測定には薄膜の半分をレジスト (AZ 1350J) で覆い、BPB のエッチャント (HCℓ 0.5%, HCℓO<sub>4</sub> 25%) または 10% 希塩酸溶液で片側をエッチして、得られた段差を Pro filometer (SLOAN 社 DEKTAK) で測定した。

#### 4.3.2 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜 ( $x = 0.3$ )

BPB は  $x = 0.3$  付近で最も  $T_c$  が高くなる<sup>45, 63, 64)</sup>。本研究では超伝導素子への応用を念頭におき、主として  $x = 0.3$  の組成の薄膜を研究の対象とし、用いたターゲットの種類により得られた薄膜の違いを述べる。

B30 ターゲットから得られた BPB 薄膜の超伝導性はスパッタ時の雰囲気圧力および酸素分圧が高いほど良い特性を示す。図 4.2 は B30 ターゲットを用いて種々の雰囲気圧力および酸素分圧のもとで得られた BPB 薄膜を  $510 \text{ }^\circ\text{C}$  で 12 時間熱処理した場合の抵抗率温度依存性で、

抵抗変化による超伝導転移を示す\*。図 4.2 から明らかなように、酸素分圧が高い程、抵抗率が小さく、 $T_c$  が高く、かつ超伝導転移幅  $\Delta T_c$  が小さいという傾向がある。前節の結果を考慮に入れると、BPB 薄膜の電気抵抗率は熱処理後も熱処理前の性質がそのまま反映されていることがわかる。また一般に、超伝導薄膜には、抵抗率が小さくなるほど  $T_c$  が高いという関係がある<sup>124)</sup>。したがって、 $T_c$  の高い BPB 薄膜を得るためには、as-sputtered で抵抗率の小さい薄膜を得ることに結びつくことがわかる。

B30 ターゲットから得られた BPB 薄膜において最も良い特性のもので超伝導転移開始温度  $T_{c \text{ onset}} \approx 8\text{K}$ 、超伝導転移幅  $\Delta T_c \approx 1\text{K}$ 、抵抗率  $\rho \approx 2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  である。バルク（ホットプレスした BPB 磁器）では<sup>63, 100)</sup>  $T_{c \text{ onset}} \approx 11\text{K}$ 、 $\Delta T_c \approx 0.4\text{K}$ 、 $\rho \approx 5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  であるため、薄膜の特性はバルクの値に到達していない。特に、抵抗率において 3～4 倍薄膜のほ

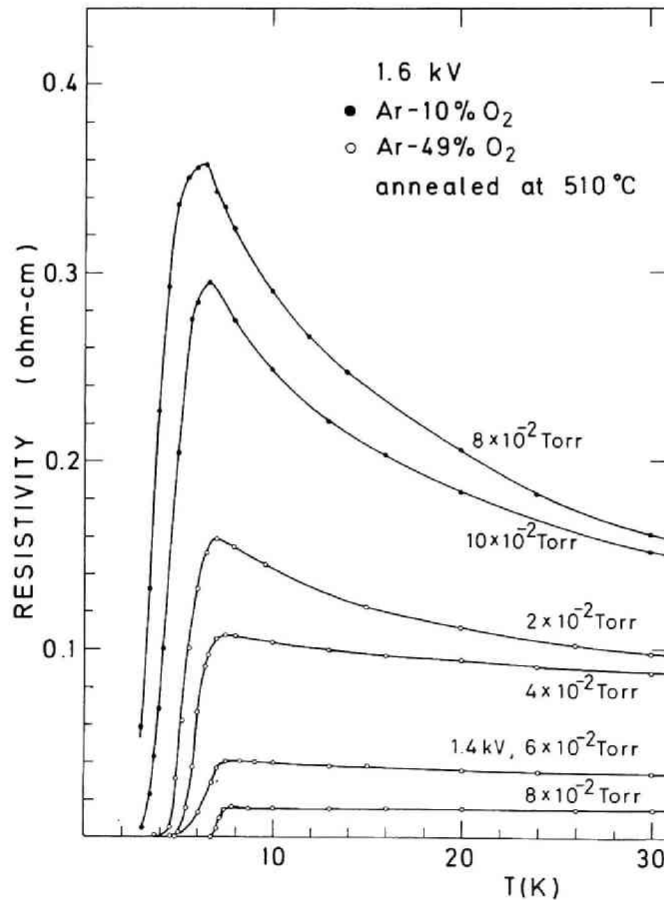


図 4.2 B30 ターゲットから種々の雰囲気圧力の下で得られた BPB 薄膜の抵抗率温度依存性。(熱処理温度は 510 °C で 12 時間)

\* BPB 薄膜のマイスナー効果については東京大学工学部物理工学科北沢助教授の協力により確認された。

うが大きく、熱処理による第二相の析出が考えられ、第3章のB30ターゲットを用いた場合の薄膜組成の結果と考え合わせると、B30ターゲットにより、バルクと同程度の特性のBPB薄膜を得ることは困難であると考えられる。

3B30ターゲットから得られた熱処理前の薄膜は金属光沢を伴った黒色を示し、抵抗率も非常に小さく $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 台であるが、そのままではやはり半導体であり、3Kまで超伝導を示さない。これに510℃空气中12時間の熱処理を施すと、薄膜は赤褐色に変質し、ペロブスカイト構造を示すX線回折ピークは非常に小さくなり、BPBは僅かしか残存していないことが認められた。as-sputtered薄膜は、ペロブスカイト構造を示すX線回折を示す。しかし、組成からみればPbとBiがかなり過剰であるため、非晶質性の $\text{PbO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ がペロブスカイト微結晶粒界面層に多く存在しているものと考えられる。これらは510℃の熱処理により絶縁性のPbとBi酸化物に変化する。X線回折によるこの酸化物の正確な同定は困難であったが、 $\text{Pb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ の型の固溶体であろうと考えられる。このため、この薄膜は熱処理後も超伝導を示さなかった。

2B30ターゲットから得られた薄膜は黒褐色である。熱処理を施した場合、PbとBiの酸化物と推定される第二相が存在するが、ほとんどはペロブスカイト構造BPBで構成されている。2B30ターゲットから得られたスパッタ薄膜の典型的な超伝導転移を図4.3に示す。スパッタ

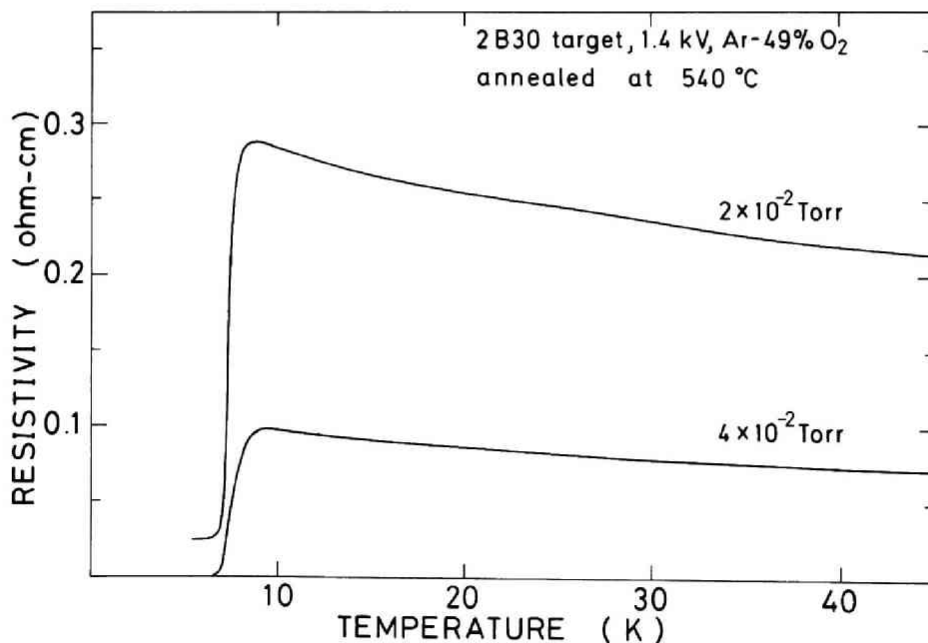


図4.3 2B30ターゲットから得られたBPB薄膜の抵抗率温度依存性（熱処理温度540℃）

条件は 1.4 kV,  $4 \times 10^{-2}$  Torr (Ar - 49% O<sub>2</sub> 雰囲気) であり, 第 3 章の図 3.7 より, ほぼ化学量論組成の得られる条件である。しかし, 全体として, 2 B 30 ターゲットを用いた場合, 図 4.3 にみられるような転移の不完全なもの, または転移を示さないものも多いという結果を得た。その理由として, 2 B 30 を用いて化学量論組成の薄膜を得るためには, スパッタ雰囲気圧力を  $4 \times 10^{-2}$  Torr 以下にする必要があることがあげられる (図 3.7 参照)。そのため, as-sputtered BPB 薄膜の抵抗率が大きくなり, 良好な超伝導性を得るに至らなかったと考えられる。

1.5 B 30 ターゲットから得られた薄膜は, B 30 ターゲットより得られる薄膜よりも深い暗褐色を呈する。3.4 節で述べた様に薄膜はほぼ化学量論組成で, 熱処理により超伝導を示す。超伝導性は, B 30 ターゲットから得られた薄膜と同じ様に雰囲気圧力に依存する。図 4.4 に, 1.5 B 30 ターゲットから得られた薄膜における超伝導性の雰囲気圧力依存性を示す。雰囲気圧力が高い程, 超伝導性が良く, 特にスパッタ時雰囲気圧力  $8 \times 10^{-2}$  Torr の BPB 薄膜においては, 超伝導転移幅はホットプレスした BPB 磁器 (0.2 ~ 0.4 K) よりもやや広いが, 抵抗率と転移温度はほとんど同じ値を示しており, この条件により 1.5 B ターゲットを用いて非常に良質な超伝導薄膜が得られることがわかった。また再現性も得られた。ただし, この BPB 薄膜はスパッタ条件以外に熱処理条件等も最適に選ばれた場合に得られる。これらの条件を続いて述べる。

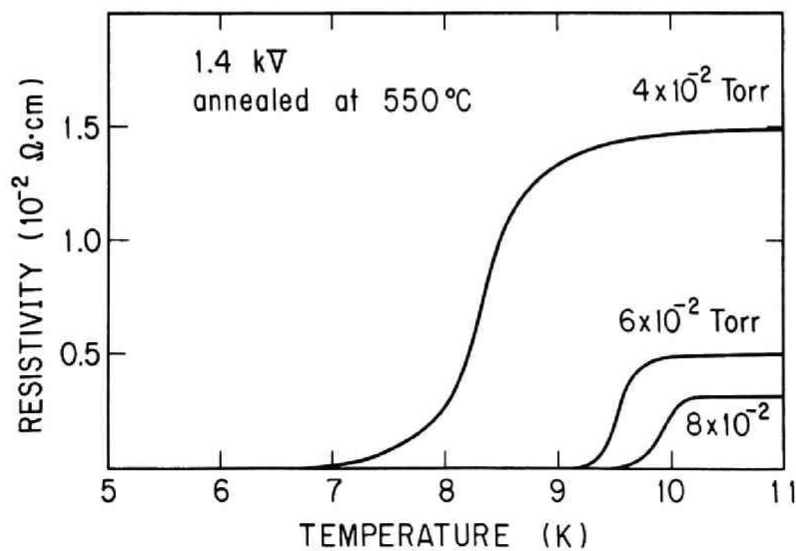


図 4.4 1.5 B 30 ターゲットから得られた BPB 薄膜の抵抗率温度依存性

(1) 熱処理時における酸化鉛雰囲気中の超伝導性におよぼす効果

熱処理温度が約 530 °C 以上になると BPB 薄膜表面からの Pb と Bi の蒸発が無視できなくなる。これは as-sputtered の結晶性薄膜においても結晶粒間にはわずかに非晶質部分が存在し、非晶質 BPB からの Pb と Bi の蒸発が非常に激しいからである<sup>121)</sup>。また、熱処理温度が 600 °C 以上になると、結晶性の BPB 薄膜からも Pb と Bi が蒸発するようになる<sup>121)</sup>。

これを防ぐために酸化鉛雰囲気の効果を調べた。図 4.5 に Pb 雰囲気の超伝導性におよぼす影響を示す。熱処理温度は 570 °C であり、Pb 雰囲気効果が顕著に現われている。O<sub>2</sub> のみの場合は  $T_c$  が低くなり、転移幅は広くなりそして抵抗率が大きくなる。Pb Bi が蒸発することは伝導電子を供給する元素（酸素も含まれる）が減少することを意味し、酸化鉛雰囲気の有無により抵抗率が増減することは直接その効果を示すことになる。また図 3.15 の PbO<sub>2</sub>（または Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）粉末に対する薄膜試料の位置により、酸化鉛雰囲気の効果の強さが異なる。

図 4.5 において(a)(b)(c) は PbO<sub>2</sub> 雰囲気粉末と熱処理試料の配置の違いを示している。いずれも図 3.15 の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩堝中で、(a) は膜面と PbO<sub>2</sub> 粉末が向かい合っている場合、(b) は反対向きに置いた場合、(c) は図 3.15 と同じ配置の場合である。

雰囲気用粉末として、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末を用いた場合と PbO<sub>2</sub>粉末を用いた場合においてBPB 薄膜の抵抗率、 $T_c$  および  $\Delta T_c$  に関する差異はわずかである。しかし、PbO<sub>2</sub>粉末を用いた

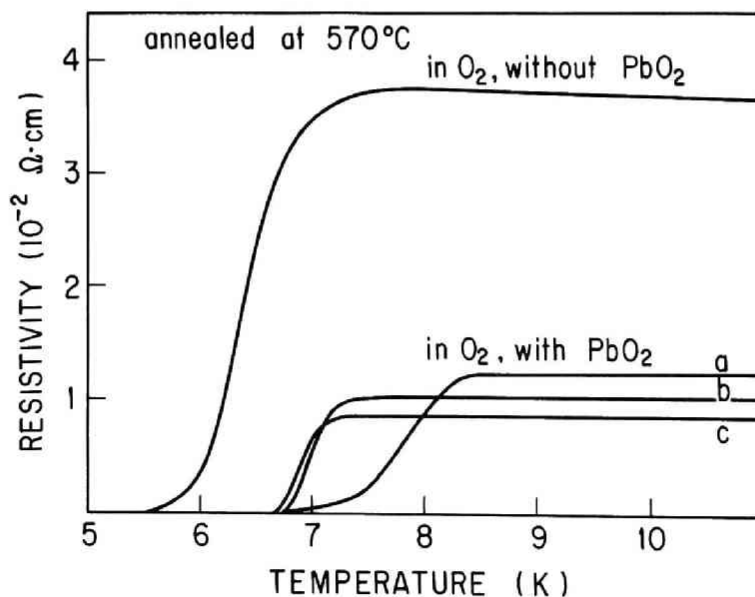


図 4.5 BPB 薄膜の抵抗率温度依存性におよぼす酸化鉛雰囲気の効果

場合には、約 450 °C における  $\text{PbO}_2$  から  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  への分解に伴って生成する発生期の酸素が主な原因となって、BPB 薄膜表面上に Ba を主成分とするデンドライトが成長する例が多い<sup>121)</sup>。その場合には薄膜表面にくもりが生じ、微細加工には不適であるので、熱処理時の雰囲気用粉末としては主に  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  を用いた。

## (2) 熱処理温度の超伝導性におよぼす効果

一般に薄膜の熱処理温度が高いほど結晶粒が成長し結晶性が良くなることから、超伝導性も熱処理温度とともに良くなることが期待される。酸化鉛雰囲気中における熱処理温度を変えた場合の超伝導性を図 4.6 に示す。550 °C までは超伝導性は良くなり抵抗率は減少するが、600 °C になると  $T_c$  が減少する傾向にある。これは図 3.15 に示すような酸化鉛雰囲気の形成方法の限界によると考えられ、600 °C における BPB 薄膜からの Pb と Bi の蒸発を十分に防止、補償しきれなかったためと考えられる。したがって以上に述べた雰囲気条件とスパッタ条件の下では、550 °C が最適な熱処理温度であると考えられる。

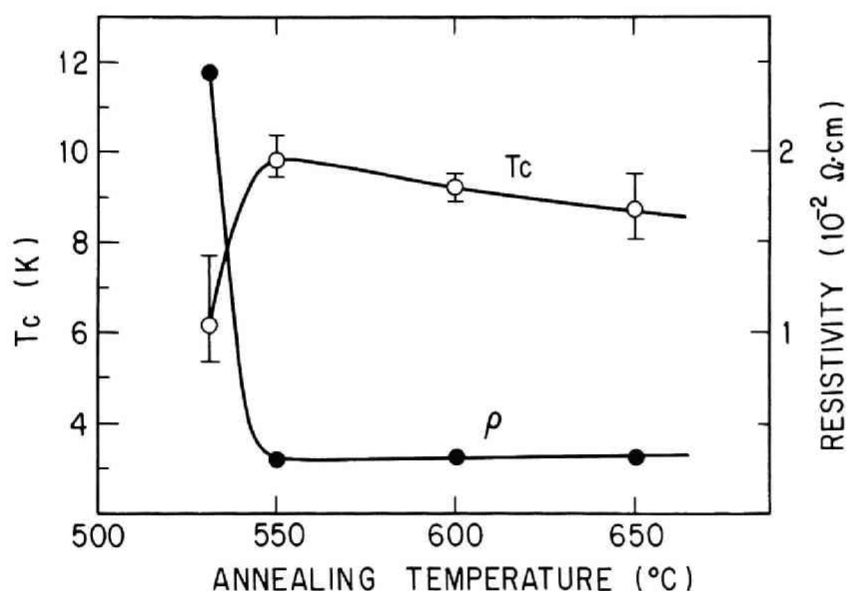


図 4.6 BPB 薄膜の  $T_c$  および抵抗率の熱処理温度依存性

## (3) 基板温度の超伝導性におよぼす効果

基板温度が高い場合、堆積薄膜の結晶性および基板との接着強度が向上することが期待される。一方、基板温度が高いために付着した薄膜から Pb と Bi が蒸発することも考えられる。基板温度を 260 °C、350 °C と変えた場合の BPB 薄膜の超伝導転移を図 4.7 に示す。スパッタ条件は 1.5 B 30 ターゲット、1.4 kV、 $8 \times 10^{-2}$  Torr、Ar – 49 %  $\text{O}_2$  雰囲気である。熱



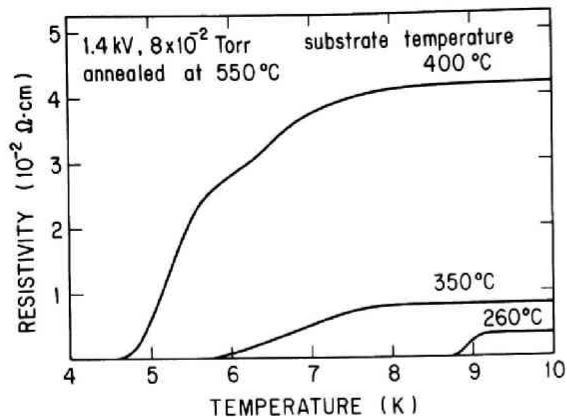


図 4.7 BPB 薄膜抵抗率温度依存性および超伝導転移の基板温度依存性

処理温度は 550 °C である。基板温度が高い場合には  $T_c$  が低く、転移幅が広がる。同時に抵抗率も増加し、Pb と Bi の減少が考えられる。高い基板温度で得られた BPB 薄膜の超伝導性が悪くなることの理由として、Pb と Bi の減少および粒界の厚さなどがあげられるが、Pb と Bi の減少が主な原因ならば高い基板温度の場合の最適スパッタ条件を選択することにより解決できる。

#### (4) 高周波印加電圧の超伝導性におよぼす効果

前章において述べたように Pb, Bi の堆積は高周波印加電圧が低い程その付着確率が大きくなる。B 30 ターゲット, Ar - 30 % O<sub>2</sub>,  $6 \times 10^{-2}$  Torr のスパッタ条件における Pb/Ba 比の高周波印加電圧依存性を図 4.8 に示す。予想されたように Pb/Ba 比は高周波印加電圧が減少するとわずかに増加する傾向を示す。1.5 B 30 ターゲットにおいても同じ傾向が考えられる。図 4.9 に超伝導転移の高周波印加電圧依存性を示す。印加電圧が低くなると BPB 薄膜の抵抗率はバルクと同じ程度まで減少する。1.2 kV と 1.4 kV では抵抗率はほとんど同じであるが、1.2 kV になると  $T_c$  は 1 K 弱低くなる。1.6 kV 印加によって得られた薄膜は抵抗率が大きくなっており、したがって Pb と Bi の減少が考えられ、さらに  $T_c$  の低下が起こると考えられる。1.4 kV 印加がこの場合適当で、1.2 kV 以下になると、スパッタ粒子の基板への入射エネルギーが低下し、薄膜の結晶性が悪くなる。図 4.9 はその影響を反映していると考えられる。

以上の検討で、1.5 B 30 ターゲットから得られた薄膜は、スパッタ条件、アニール条件の相違により、 $T_c$  と抵抗率の違いはみられるが、 $T_c$  は最低 5 K はあり抵抗率も  $3 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  以下である。かつ、すべての BPB 薄膜の抵抗率の温度依存性において半導体的な特性はみられない。このことから 1.5 B 30 ターゲットから得られた BPB 薄膜は、スパッタ条件、熱処理条件の相違により若干の Pb, Bi の増減は生じるが、ほとんど化学量論比に近い組成を有していると考えられる。

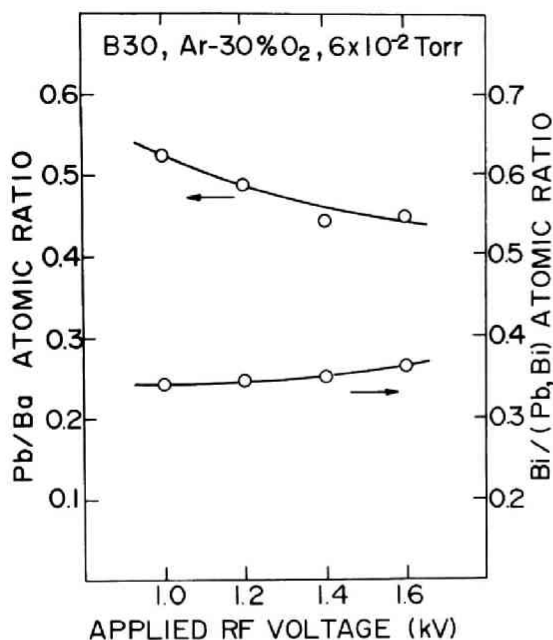


図 4.8 BPBスパッタ薄膜における Pb/Ba 比および Bi/(Pb, Bi) 比の高周波印加電圧依存性

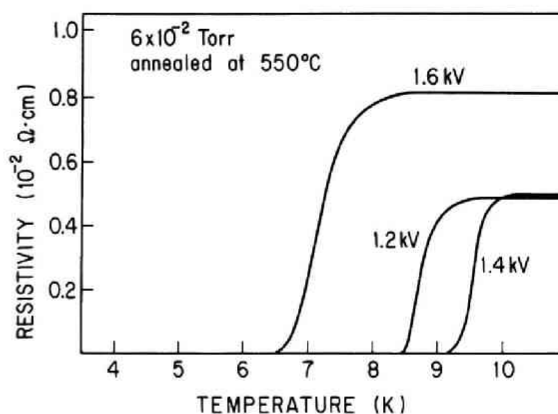


図 4.9 BPB 薄膜抵抗率温度依存性および超伝導転移の基板温度依存性

#### 4.3.3 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜 ( $x=0.2, 0.25, 0.4$ ) および Ba<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Pb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> 薄膜

BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> は  $x < 0.35$  で超伝導を示し<sup>63)</sup>,  $x = 0.3$  近傍で最も  $T_c$  が高くなる。本研究では主として  $x = 0.3$  の組成の薄膜を製作したが、第 3 章で述べた方法により種々の組成の BPB 薄膜を形成することが可能である。種々の組成の BPB 薄膜を得ることは、BPB の物性研究の上からももちろん有用で、抵抗用薄膜や、ジョセフソン接合のための障壁層として BPB との間で熱膨張率等の整合をとる上で非常に重要である。

図 4.10 に  $x = 0.2$ , 図 4.11 に  $x = 0.25$  と  $x = 0.4$  の BPB 薄膜の抵抗率温度依存性を示す。 $x = 0.2$  では  $x = 0.3$  の場合と異なり、温度依存性に半導体的な傾向はほとんど見られなくなってくる。また、スパッタ雰囲気気圧が増加すると、前節で述べたように抵抗率が減少するが、 $T_c$  はほとんど変わらず約 4 K で完全に超伝導に転移する。 $x = 0.25$  では  $x = 0.2$  とほぼ同様であるが、 $T_c$  は 6 K と高くなり、バルクと同じ傾向を示す。 $x = 0.4$  の場合は、 $x < 0.3$  の場合とは対照的に半導体的傾向を示す。約 4 K において超伝導を示すが、これは薄膜の組成が超伝導を示す組成の 0.35 付近までずれたことによると考えられる。

図 4.12 には Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の抵抗率温度依存性と超伝導転移を示す。第 2 章において示したように BPB において Ba を Sr で置換した場合、 $T_c$  が減少し、抵抗率が増加する。Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> 薄膜においてもこの性質を反映し、超伝導転移は不完全となり、かつ抵抗率は  $x = 0.3$  の場合に比較して約 2 桁大きくなっている。

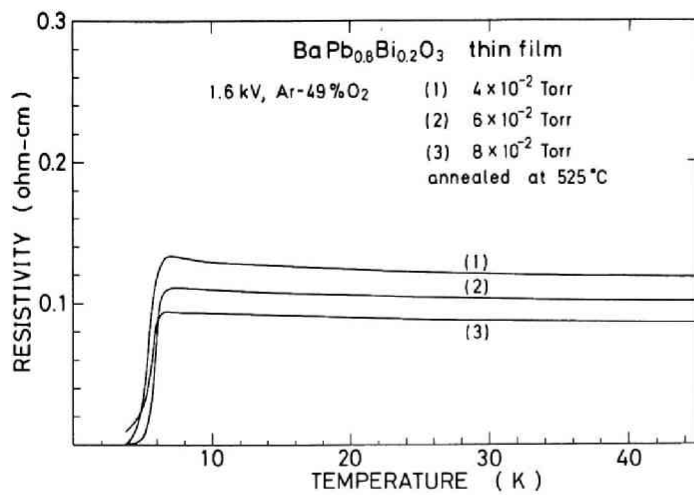


図 4. 10 BPB 薄膜 ( $x = 0.2$ )  
の抵抗率温度依存性

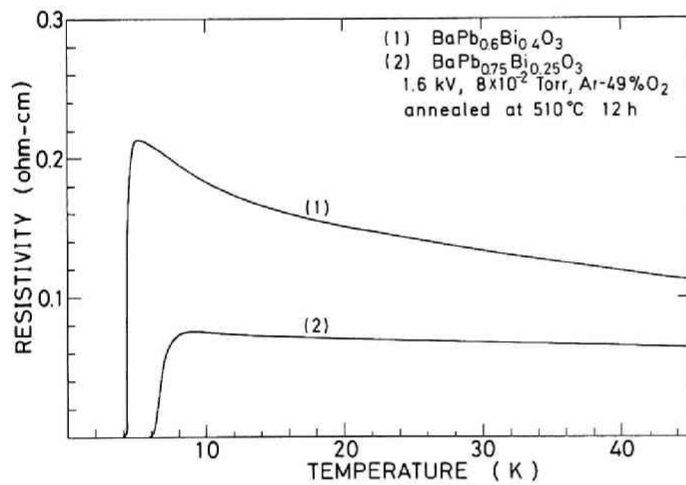


図 4. 11 BPB 薄膜  
( $x = 0.25$  および  $x = 0.4$ )  
の抵抗率温度依存性

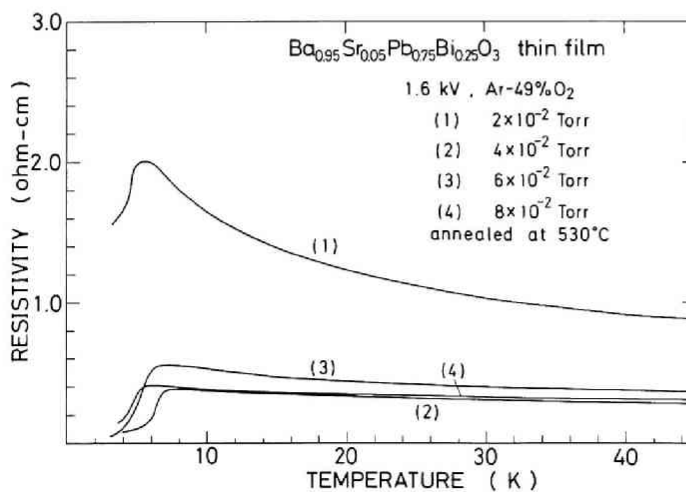


図 4. 12 Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>  
薄膜の抵抗率温度依存性

#### 4.4 Ba Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の光学的性質

Ba Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x \leq 0.3$ ) は半金属であり、電気伝導は金属的であるが光学的性質は金属とは異なり、むしろ縮退半導体に近い性質を持つことが予想される。バルクでは光透過測定は大きな吸収係数 ( $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) のために困難であるが薄膜ではそれが容易にできる。したがって、BPB 薄膜を用いることにより、BPB のバンド構造を一部推測することが可能である。さらに、as-sputtered の BPB 薄膜は半導体であり、熱処理によって半金属化し超伝導体になる。この半導体から超伝導体への変化に伴うエネルギーバンド構造の変化も光透過測定から推測することが可能である。また、BPB の光学的性質は光と超伝導の相互作用という観点から考えても非常に興味深い問題である。

##### 4.4.1 Ba Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の光吸収

光透過特性はダブルビーム分光器 (島津製作所 MPS-50) またはシングルビーム分光器 (日本分光 SS-50) を用いて、主として室温で測定した。図 4.13 に種々のスパッタ条件で得られた as-sputtered BPB 薄膜の光透過特性を示す。ターゲットは B30、雰囲気ガスは Ar-49% O<sub>2</sub> または Ar-10% O<sub>2</sub> で印加高周波電圧は 1.6 kV である。光の透過は約 500 nm より長い波長域で観測される。非晶質膜は黄色で良く光を通し、結晶性 BPB 薄膜よりも光透過領域が短波長まで広がっている。結晶性 BPB 薄膜の場合、薄膜は褐色を呈し、透過率は減少する。BPB 薄膜の光透過特性の特徴は 500 ~ 600 nm よりも短い波長領域では殆んど光を吸収し、また波長 800 nm 以上では光透過率が波長とともに減少する。光の透過が始まる波長領域 (あるいはこの場合厳密ではないが、吸収端) は結晶性 BPB 薄膜であれば、試料によらずほとんど同じであるが、800 nm およびそれ以上の波長領域での光透過率は試料の種類により異なる。

一般に、Ar-O<sub>2</sub> 雰囲気ガス中の酸素の割合が大きいほど、スパッタ雰囲気圧力が高いほど、光透過率は小さくなる傾向がある。BPB は半金属であるために一般に可視域から赤外領域にかけて光は吸収される。スパッタ条件の違いにより、as-sputtered BPB 薄膜の 600 nm 以上の波長域で吸収に差が見られる理由は、薄膜中に残る非晶質部分の量に依存していると考えられる。第 3 章で、酸素分圧が高いほど酸素欠陥の量が減少し、結晶性が良くなることを述べた。このことは、as-sputtered 薄膜中に残る非晶質部分の量も減少し、600 nm 以上の吸収が強くなることを意味し、図 4.13 の傾向と良く対応していることがわかる。半金属あるいは縮退

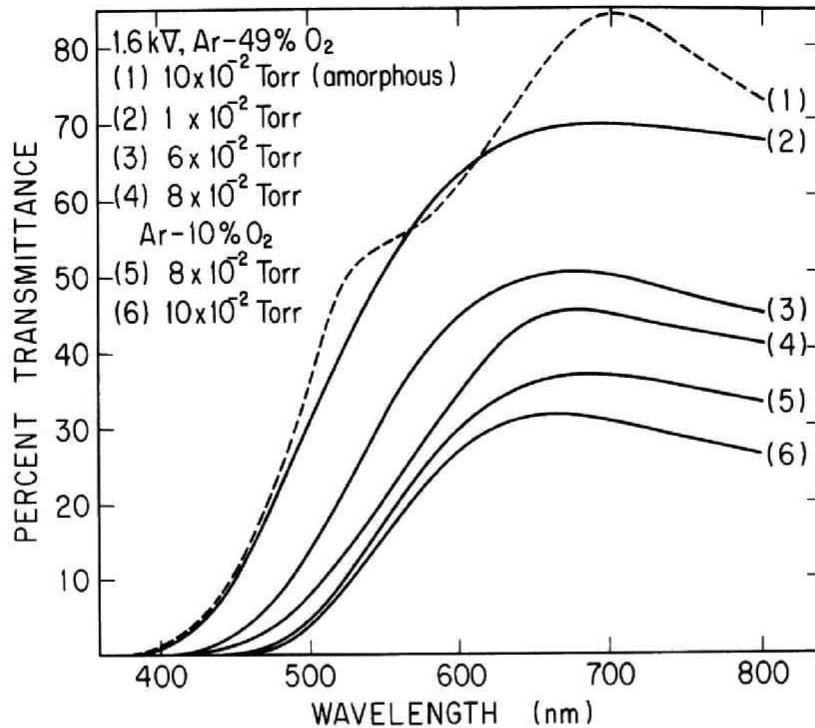


図 4.13 種々のスパッタ条件で得た as-sputtered BPB 薄膜  
( $x = 0.3$ ) の光透過特性。  
透過率は(2)~(6)において膜厚が  $2900 \text{ \AA}$  の場合に正規化  
されている。

半導体では自由電子による赤外吸収がみられるが、波長  $1 \mu\text{m}$  以上において顕著であり、熱処理前の BPB 薄膜においては顕著ではない。

BPB 薄膜に  $500^\circ\text{C}$  以上の熱処理を施すと薄膜は茶褐色から緑褐色ないし青緑色に変化する。また長波長領域での光透過は急激に減少する。熱処理前後の光透過率の違いを二つの典型的な熱処理温度  $480^\circ\text{C}$  と  $510^\circ\text{C}$  の場合について図 4.14 に示す。図 4.14 (a) は熱処理温度  $480^\circ\text{C}$  の場合で、熱処理後も超伝導を示さなかった BPB 薄膜の場合である。600 nm 以上で吸収は増加しているが、光の透過も十分観測することができる。一方、図 4.14 (b) の場合は熱処理温度が  $510^\circ\text{C}$  で、超伝導 BPB 薄膜の場合である。図 4.14 (a) と比較して最も顕著な違いは、超伝導 BPB 薄膜は赤外領域ではほとんど光を透過しなくなるということである。熱処理によって長波長領域で光吸収が増加することと、超伝導体になることの間には密接な関係があることがわかる。 $x = 0.2$  および  $x = 0.3$  の BPB 薄膜の光透過特性 ( $0.4 \sim 2.5 \mu\text{m}$ ) をそれぞれ図 4.15 (a) および (b) に示す。全体の傾向は類似しており、組成  $x$  による相違は  $x = 0.3$  のほうが赤外における光吸収が少ないこと、および透過のピーク位置が波長の短い方に僅かに移動している点に見られる。この理由として、 $x$  が大きくなるほど BPB では半導体的傾向が強く

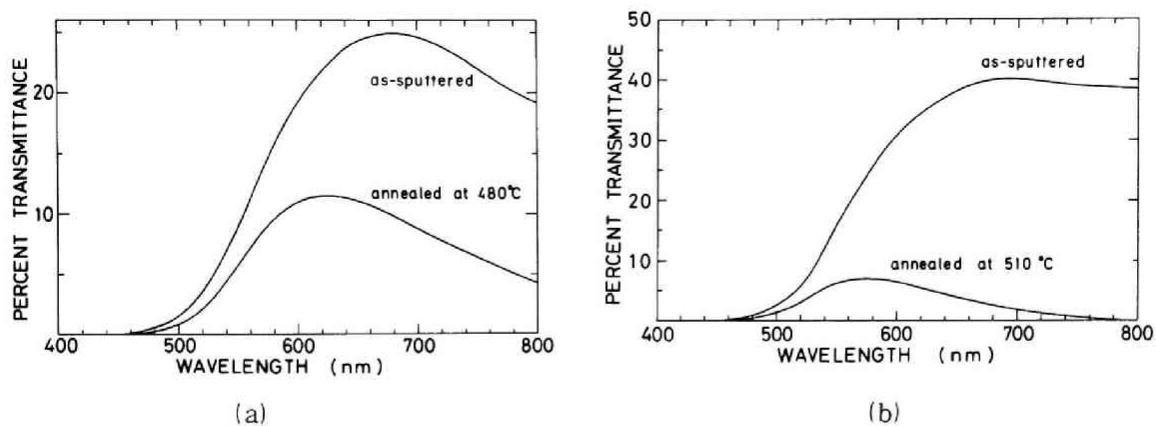


図 4.14 熱処理前後における BPB 薄膜 ( $x=0.3$ ) の光透過特性

(a) 熱処理 480 °C, 12 時間, 膜厚 6800 Å

(b) 熱処理 510 °C, 12 時間, 膜厚 8900 Å

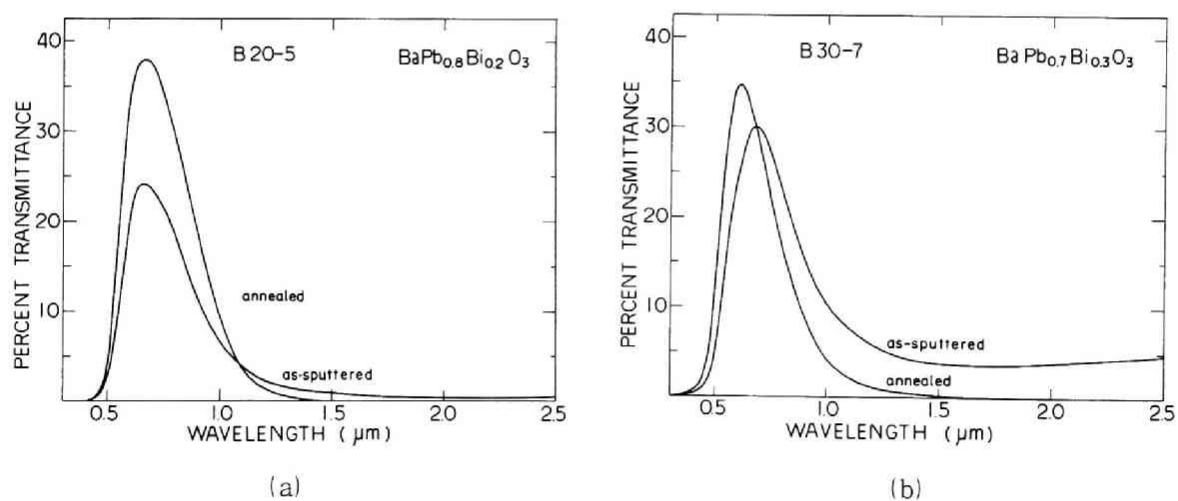


図 4.15 BPB 薄膜 ((a)  $x=0.2$  (b)  $x=0.3$ ) の光透過率。熱処理, 膜厚はいずれもそれぞれ 550 °C 12 h, 3200 Å である。

なることが考えられる。すなわち、 $x$  が小さい場合ほど as-sputtered 薄膜は半金属になりやすい傾向を有している。

図 4.16 には図 4.15 の透過率と次節で述べる反射率を用いて計算した吸収係数を示す。BPB の吸収係数は最小値で約  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  であり、金属よりも約 1 桁小さいが、比較的大きな値であるといえる。したがってバルクでは光吸収スペクトルの測定は困難であるが、薄膜では比較的容易になる。そのため以下に述べるように BPB のエネルギーバンド構造について一部推測することが可能である。

図 4.15 において、 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$  で光透過が立上る。吸収係数は最も小さいところで  $1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  であり、一般の半導体よりもかなり大きい。吸収係数の波長依存性は、たとえば縮退した n 型の GaAs の特性に似ている。したがって  $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$  での吸収と立上りを基礎吸収端と仮定して、その光学エネルギーギャップを求めた。図 4.17 に示すように、吸収係数  $\alpha$  と波長  $\lambda = c/\nu$  の関係は直接遷移型のバンド間遷移に対応する

$$(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu - E_g$$

の関係を良く満たし<sup>125)</sup>、BPB のエネルギーバンド構造には約 2.5 eV の  $\Gamma$  点に直接遷移型のバンド構造が存在することがわかる。

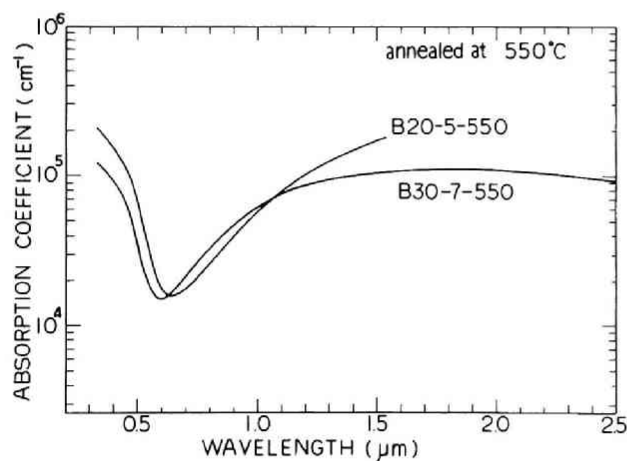


図 4.16 BPB 薄膜 ( $x = 0.2$ ,  $x = 0.3$ ) の光吸収係数の波長依存性

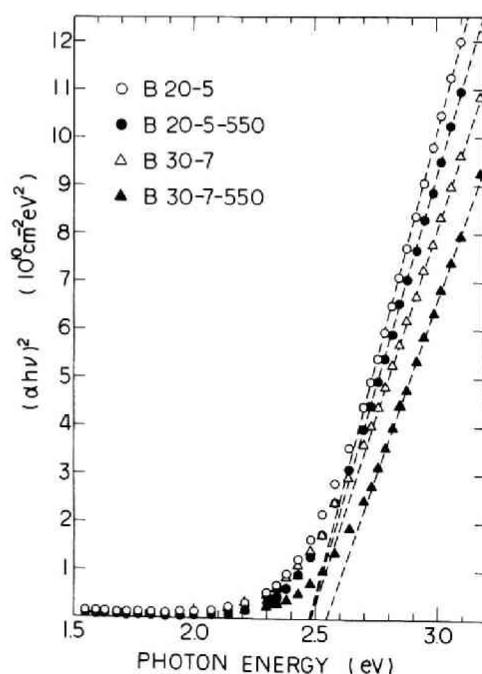


図 4.17 BPB 薄膜光吸収係数  $\alpha$  における  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  プロット

Mattheiss と Hamann<sup>66, 67)</sup> は BPB のバンド構造について固溶体の効果を Pb と Bi を組成によって平均した原子によって構成される仮想の結晶構造を対象にバンド計算を行った。その結果から、光吸収から得られた 2.5 eV に存在するバンドは Ba 5d 電子に由来するものであると考えることができる。ただし、計算結果ではバンド間のエネルギーが 4 ～ 5 eV あり、厳密な一致は得られていない。

2.5 eV 以下の領域における光吸収は、O と Pb のバンド幅が広く状態密度の小さい 10 バンド内<sup>66, 126)</sup>の吸収に起因している。フェルミレベルもこのバンド内に存在している。BPB の赤外領域における吸収は以下のように考えることができる。

光の吸収には、バンド間吸収、不準物準位等による吸収それに自由電子による吸収があり、特に自由電子による吸収は赤外領域で著しい。したがって、BPB 薄膜が熱処理により長波長領域で吸収率が増加することの理由としては、熱処理によるバンド構造の変化等のため自由電子の濃度が増加し、赤外領域を含めた広い波長領域において自由電子による光吸収が増加したためであると考えられる。

#### 4.4.2 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の光反射

金属では電磁波の波長がある値以上になると電子のプラズマ振動を励起するため、それより長波長ではほとんどの光が反射されてしまう。この波長をプラズマ波長（プラズマ振動数  $\omega_p$ ）といい、次式で表わされる。

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^* \epsilon_\infty}$$

ここで、 $n$  はキャリア濃度であり、金属の場合には  $\omega_p$  は紫外領域に位置するが、BPB では金属より  $n$  が 1 桁以上小さいために  $\omega_p$  は近赤外領域に位置する。図 4.18 には BPB 薄膜（ $x = 0.2$ ， $x = 0.3$ ）の反射率を示す。1  $\mu\text{m}$  付近に反射率の小さい部分があり  $\omega_p$  に対応すると考えられるが、Tajima ら<sup>80)</sup>の実験に比較して明瞭な反射スペクトルは観測できなかった。これは、BPB 薄膜が平均約 200 nm の微結晶粒によって構成されていることに関係すると考えられる。実際、次章で述べる BPB 単結晶薄膜ではプラズマ振動による明瞭な分散を観測することができた。



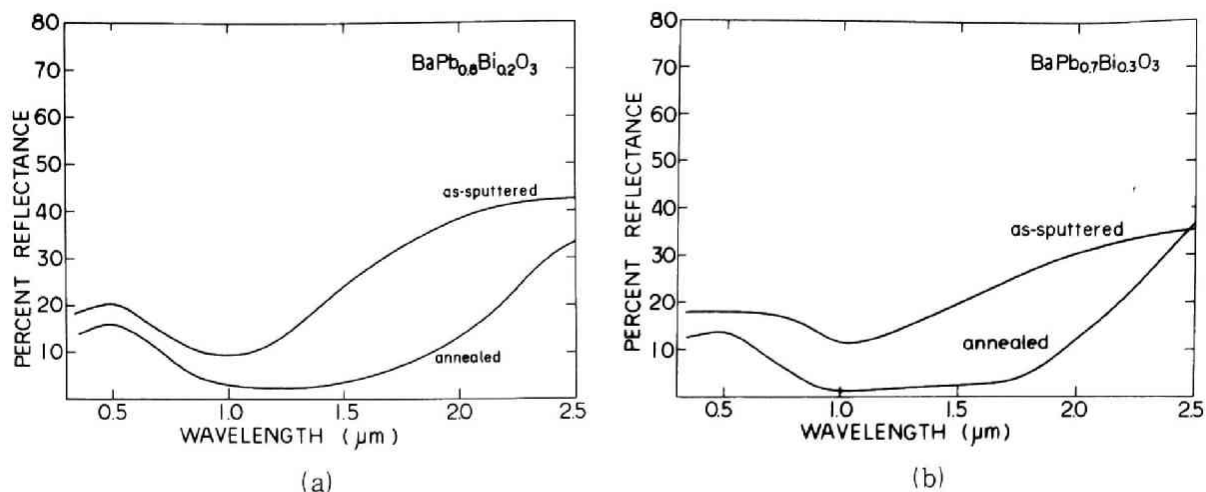


図 4.18 BPB 薄膜 ((a)  $x = 0.2$ , (b)  $x = 0.3$ ) の反射率

## 4.5 考 察

### 4.5.1 酸素分圧の効果

BPB の電気伝導はペロブスカイト形結晶構造における酸素八面体位置の  $\text{Pb}^{4+}$  および  $\text{Bi}^{3+(5+)}$  イオンを介して起こる<sup>66,126)</sup>。伝導帯は Pb と Bi の 6s 電子と O 2p 電子の軌道混成に由来する。BPB は Pb および Bi とともに通常のイオン価より高い  $\text{Pb}^{4+}$  と  $\text{Bi}^{3+(5+)}$  イオンによって構成されるため、多量の酸素欠陥を伴い易い。したがって BPB のスパッタ薄膜において、十分な電気伝導度を得るためには、酸素八面体の形成が十分であり、酸素欠陥の量が少ないことが必要である。酸素欠陥の量を減らすためには (i) スパッタ雰囲気中の酸素分圧を高くする、(ii) 酸素雰囲気中で熱処理する、という方法がある。(i) の方法は図 4.1 に如実に示されているように、電気伝導度を激増させる効果を有する。しかし、超伝導性を得るためには、まだ不十分であり、酸素雰囲気中で熱処理する必要がある。

BPB 薄膜を 500 °C 以上で熱処理すると超伝導性を得る程度まで酸素欠陥は回復し、熱処理温度が上がるほど欠陥量が減少し、 $T_c$  も高くなる。しかし、この傾向は約 600 °C までであり、それ以上では逆に特性が悪くなってしまう。また、薄膜が白濁し変質してしまう。その理由は約 530 °C 付近から Pb と Bi の蒸発がはじまり<sup>121)</sup>、650 °C 以上になると激しくなることによる。熱処理時における酸化鉛雰囲気は、この蒸発を抑制する効果を持つが、その場合でも熱処理温度の上限は約 650 °C であり、酸化鉛雰囲気を用いない場合には約 530 °C が限度である。最適な熱処理温度が 550 ~ 600 °C であることこのことによる。これからさらに、as-sputt-

ered 薄膜において極力酸素欠陥を減少させておくことが特性の良い BPB 薄膜を得るための必要条件であることがわかる。

#### 4.5.2 熱処理効果と $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ のバンド構造

BPB 薄膜は as-sputtered で半導体であり、熱処理を施して半金属になる。それに伴う BPB のバンド構造の変化を概念的に考察する。以下に述べるバンド構造は、BPB と同じ結晶構造を有し、縮退した場合には超伝導を示す。 $\text{SrTiO}_3$  のバンド構造<sup>127-129)</sup>から推測したものである。

$\text{SrTiO}_3$  のバンド構造との類似性を考慮すると、BPB のバンド構造は伝導帯が X 点に存在する multi-valley 構造を持つと考えられる。光吸収特性から、価電子帯より約 2.5 eV エネルギーの高い位置に次の伝導帯が存在することが帰結できる。これは約 500 nm の吸収端に対応する。500 nm より短波長側の吸収は価電子帯から高い伝導帯への遷移に対応し、500 nm より長い赤外領域の吸収は価電子帯から下の伝導帯、またはバンド内の遷移に対応している。この BPB バンド構造を概念的に図示したものが図 4.19 である。後者の光吸収は間接遷移となるために遷移確率が小さく、また遷移終状態の状態密度も前者の状態密度よりも小さく、相対的に吸収係数が小さくなり図 4.16 に見られる光吸収特性が得られると考えられる。

460 ~ 500 nm 付近に存在する吸収端の位置は熱処理前後において変化が僅かであり 2.5 eV にある伝導帯の変化は僅かであるといえる。熱処理による BPB 薄膜の光透過率の顕著な変化は 600 nm 以上の長波長領域の光透過率の極端な減少である。このような赤外領域の光吸収増加の理由として、自由電子による吸収<sup>130)</sup>と multi-valley 伝導帯のバンド幅が広くなり、2.4 eV 付近のバンド・キャップの幅が狭くなったことによる赤外吸収の増加が考えられる。

まず、自由電子による光の吸収は吸収係数を  $\alpha$  とすると次の関係がある。

$$\alpha(h\nu) \propto \lambda^n$$

ここで  $n$  は散乱因子により異なり、音響フォノン、光学フォノン、イオン化不純物の場合にそれぞれ 1.5, 2.5, 3.5 の値を取る。いずれの場合にも、長波長になる程吸収は大きくなる。図 4.13 において導電率の大きい薄膜（スパッタ時の雰囲気圧力が高い）程、長波長域での吸収が大きくなり、この場合自由電子による吸収の存在を示していると考えられる。

次に熱処理によるバンド幅の変化について考える。スパッタしたままの BPB 薄膜は非晶質部分を多く含むと共に結晶部分においても欠陥が多く存在する。このような形で結晶性の不規則性が導入された場合、バンド構造は図 4.20 (a) のように変化する。即ち、無秩序さのある状

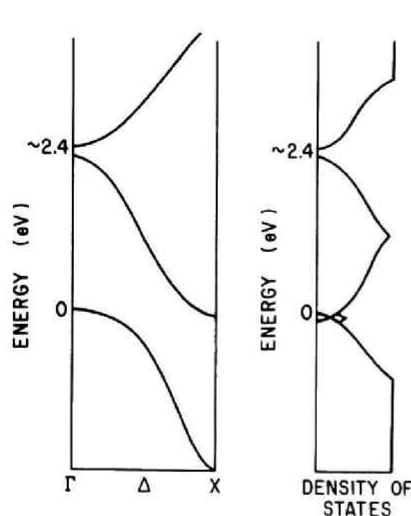


図 4.19 光吸収から考えられる  
BPB のバンド構造

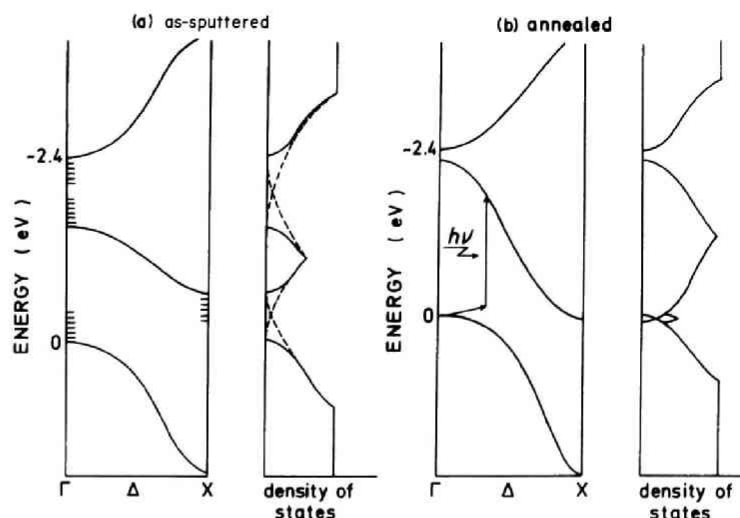


図 4.20 熱処理によるバンド構造の変化  
(a) 熱処理前 (b) 熱処理後

態におけるバンドは完全な理想結晶の場合に比較するとバンド幅が狭く、バンドの上下に多くの局在準位を伴う。このことを考慮すると、BPB 薄膜に熱処理を施した場合、BPB の結晶性は向上し、バンド構造は理想結晶の場合のバンド構造に近づく。その場合に考えられる BPB のバンド構造の変化を図 4.20 (b) に示す。図 4.20 (a) における短い横線は結晶の不完全性に起因する局在準位である。熱処理により multi-valley 伝導帯の幅が広くなり、 $\Gamma$  点に極小点を有する上の伝導帯との間が狭くなったことにより、熱処理後の BPB 薄膜においては図 4.20 (b) 中に示される矢印に対応するエネルギーの波長領域の光吸収が加わり、図 4.16 にみられる 800 nm 以上の長波長領域での光吸収が強く認められるようになる。

ここで述べた BPB のバンド構造は電気伝導と光吸収の実験からの推測であり、詳細な構造は未だ不明であるが、本考察で述べた如く BPB の光吸収特性はある程度説明できたと考えられる。

#### 4.6 まとめ

高周波二極スパッタ法により BPB 酸化物超伝導体の薄膜化を達成し、その基礎的性質に関して以下の結果を得た。

- (1) BPB 薄膜の電気伝導度は酸素欠陥の量に大きく依存し、スパッタ時の酸素分圧が高いほど電気伝導度は大きくなり、熱処理後も同じ傾向が持続する。最適条件（1.4 kV,  $8 \times 10^{-2}$  Torr, Ar-50% O<sub>2</sub> 雰囲気）で  $\rho = 5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ ,  $T_c > 9 \text{K}$  の特性を得ることが

できた。

- (2) 熱処理により BPB 薄膜中の酸素欠陥が回復され、超伝導性が得られる。熱処理時の酸化鉛雰囲気は 530 ℃ 以上において Pb と Bi 蒸発抑制効果を有し、上記特性の超伝導性を得ることを可能にした。
- (3) BPB 超伝導薄膜は室温において 500 ～ 800 nm 領域に光透過領域を有することを見出した。透過率は小さく吸収係数で約  $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  である。吸収係数の解析から、BPB のエネルギーバンド構造を推測し、価電子帯と縮退する伝導帯、および約 2.5 eV 高い位置に Ba 5d 電子に起因する次の伝導帯が存在することを明らかにした。

## 第5章 高周波マグネトロンスパッタ法による $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 超伝導薄膜の製作

### 5.1 はじめに

第3章および第4章において、高周波二極通常スパッタ法による $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  (BPB) 酸化物超伝導薄膜の製作とその特性について述べた。通常スパッタ法ではBPB超伝導薄膜を得る際、比較的高い雰囲気圧力でスパッタリングを行うため、薄膜の堆積速度は $40 \sim 50 \text{ \AA}/\text{min}$ と小さい値にとどまった。また、こうして得られたas-sputtered薄膜は粒径 $500 \text{ \AA}$ 程度の微結晶粒からなり、結晶性が十分ではなく、結晶粒間には非晶質層が存在するものである。このような薄膜を熱処理する際は、非晶質部分からのPbとBiの蒸発を防ぐため酸化鉛雰囲気中での熱処理を施す必要があったが、しかしまだ十分とはいえない。

高周波マグネトロンスパッタ法は、BPB薄膜の結晶性を向上させる可能性を有し、かつ堆積速度の増加が可能であり、上記の欠点を克服する一つの薄膜製法であるといえる。

本章では高周波マグネトロンスパッタ法によるBPB酸化物超伝導薄膜の製作<sup>131)</sup>について述べる。この方法により、堆積速度が $400 \text{ \AA}/\text{min}$ 以上となり、超伝導特性は第4章で述べたものと同等以上のものを得ることが可能となった。こうして得られたBPB薄膜は高品質で再現性が良く、素子応用にも十分なものである。さらに、薄膜の結晶性向上もこの方法により達成された。これにより、BPB薄膜のエピタキシャル成長、さらには単結晶薄膜成長<sup>123)</sup>への道が開かれた。すなわち、通常スパッタ法においては、基板温度を $500^\circ\text{C}$ 以上の高温にした場合、結晶性は良くなるが、同時に第二相の生成、電気伝導度の減少や超伝導性の劣化を伴った。<sup>125)</sup>これは主として、通常スパッタ法では堆積速度が小さく、そのため真空中で高温に保たれた堆積中のBPB薄膜からPbとBiが多量に蒸発したことによると考えられる。高周波マグネトロンスパッタ法を用いることにより、これらの問題は解決され、また、エピタキシャル成長を可能にした。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 スパッタ装置およびターゲット

スパッタ装置は日電アネルバ製高周波マグネトロンスパッタ装置SPF-210HおよびSPF

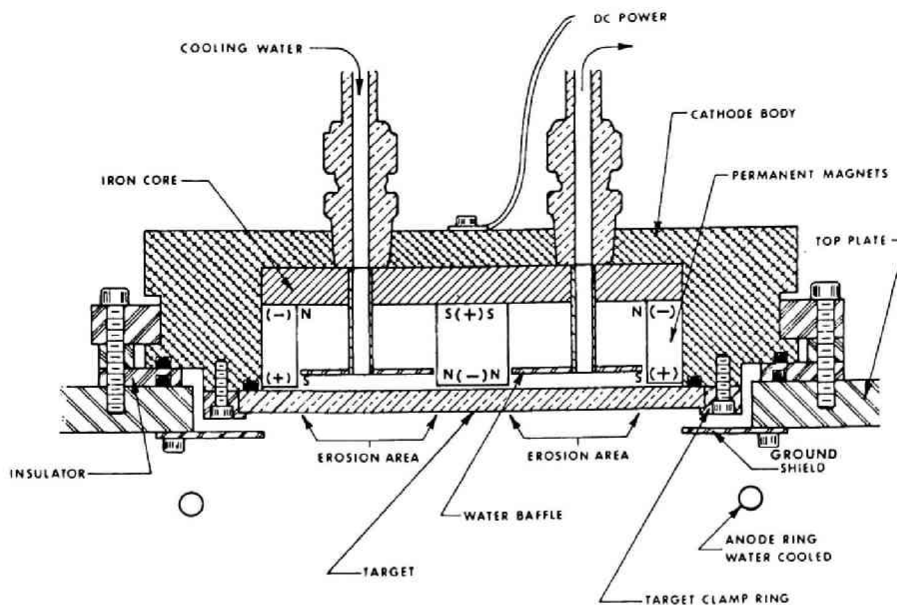


図 5.1 平面形マグネトロンスパッタ装置陰極およびターゲットの構成。  
永久磁石の大きさ：外側  $70\phi - 80\phi \times 26^H$ ，内側  $26\phi \times 26^H$

ー 430 H である。スパッタ方式は陰極裏側に同心円状に配置された永久磁石を有する平面形マグネatron方式で、その構成を図 5.1 に示す。磁界の強さはターゲット上 11 mm において 250 G である。

マグネatron電極は直径 101 mm で、ターゲットは楔形もしくは半円形の磁器を組み合わせたものを使用した。ターゲットは第 3 章に述べた方法と同一の方法により製作した。主に用いたターゲットの組成は B 25 および 1.5 B 30 (表 3.2 参照) である。

### 5.2.2 高周波マグネトロンスパッタ法による $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜の堆積

スパッタ用雰囲気ガスは  $\text{Ar}-50\% \text{O}_2$  混合ガスを使用した。スパッタ雰囲気圧力と高周波印加電圧はそれぞれ、 $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$  および 1.4 ~ 2.6 kV の範囲で制御した。その際、高周波入力は最高 300 W であった。薄膜の堆積は主にサファイヤ (011 $\bar{2}$ ) 面単結晶基板上に行ったが、一部コーニングマイクロシート 0211 および石英ガラスも基板として使用した。基板温度は 200 ~ 300 °C に設定した。基板温度が 200 °C 以下では、高周波入力の少ない場合に非晶質薄膜が得られた。エピタキシャル成長を目的として基板温度を 500 °C 以上にする場合には特別の基板ヒータを用いたが、その詳細は 5.6 節で述べる。

図 5.2 は高周波マグネトロンスパッタ法による BPB 薄膜堆積の場合の高周波入力と堆積速度の関係を示す。マグネトロンスパッタ法を用いた効果として、 $500 \text{ \AA}/\text{min}$  の堆積速度を得

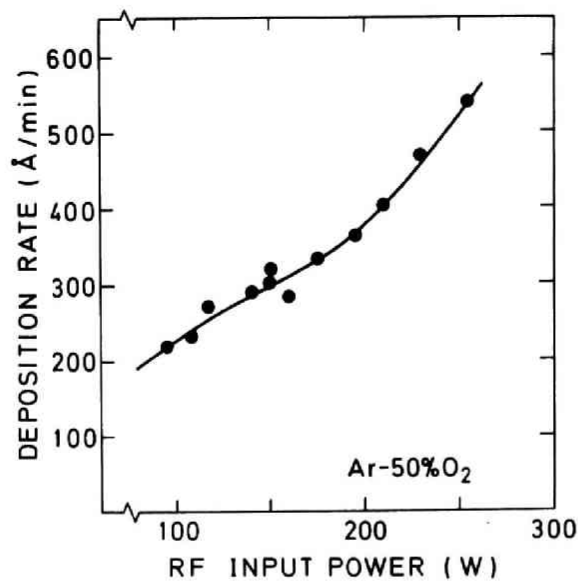


図 5.2 高周波マグネトロンスパッタ法  
によるBPB薄膜の堆積速度

ることが可能となった。この値は印加電圧 2.6 kV，スパッタ雰囲気圧力  $3 \times 10^{-3}$  Torr のスパッタ条件に対応している。混合雰囲気中の酸素の割合が増加すると堆積速度はわずかに減少する傾向を有する。組成の異なるターゲットを用いた場合の堆積速度の変化はわずかであった。

### 5.3 Ba Pb<sub>1-x</sub> Bi<sub>x</sub> O<sub>3</sub> 薄膜の組成分析

#### 5.3.1 Ba Pb<sub>1-x</sub> Bi<sub>x</sub> O<sub>3</sub> 薄膜の組成とスパッタ条件の関係

図 5.3 は高周波マグネトロンスパッタ法により，種々の高周波印加電圧のもとで得られた BPB 薄膜における組成 (Pb/Ba 比および Bi/(Pb, Bi) 比) のスパッタ雰囲気圧力依存性を示す。第 3 章でも述べたように，通常スパッタ法による BPB 薄膜の堆積では，膜中から多量の Pb と Bi が欠乏しやすいという傾向があった。さらに，この Pb と Bi の欠乏量はスパッタ時の酸素分圧に強く依存し，スパッタ時酸素分圧が高いほど，印加高周波電圧が低いほど減少する（すなわち Pb/Ba 比が大きくなる）傾向を有した。しかし，高周波マグネトロンスパッタ法の場合には，通常スパッタ法の場合(図 3.7 および図 3.8)ほど著しい雰囲気圧力依存性を示さないことがわかった。B25 ターゲットの場合，Pb/Ba 比は雰囲気圧力の増加に対してゆるやかな増加傾向を示した。しかし，その増加の度合は高周波印加電圧が低くなると小さくなる傾向を示した。また，BPB 薄膜の化学量論組成はスパッタ雰囲気圧力が  $1 \sim 2 \times 10^{-2}$  Torr，高周波印加電圧が 1.8 kV 以下の時に達成されることがわかった。Bi/(Pb, Bi) 比の

スパッタ雰囲気圧力依存性はほぼ一定であるが、ターゲットのBi/(Pb, Bi)比(0.25)よりも0.05～0.1程度大きくなる傾向を有する。したがってBPBの組成 $x$ は0.3よりも大きくなる場合が存在し、その場合にはBPBの超伝導組成から外れるため、 $T_c$ の再現性は十分ではない。

1.5 B 30 ターゲットを用いた場合、Pb/Ba比およびBi/(Pb, Bi)比のスパッタ雰囲気圧力および高周波印加電圧に対する依存性はB 25 ターゲットの場合とほぼ同じ傾向を有する。ただし、Pb/Ba比はB 25 ターゲットの場合のPb/Ba比よりも約1.2倍大きい。また、Bi/(Pb, Bi)比は約0.3でターゲットの値にはほぼ等しい。この結果から、1.5 B 30 ターゲットから得られたBPB薄膜は10～20% Pbが過剰の組成であることがわかる。後に示すように、Pbが過剰であることはBPB薄膜の結晶性が良いこと、および超伝導特性が良いことと密接な関係を有している。

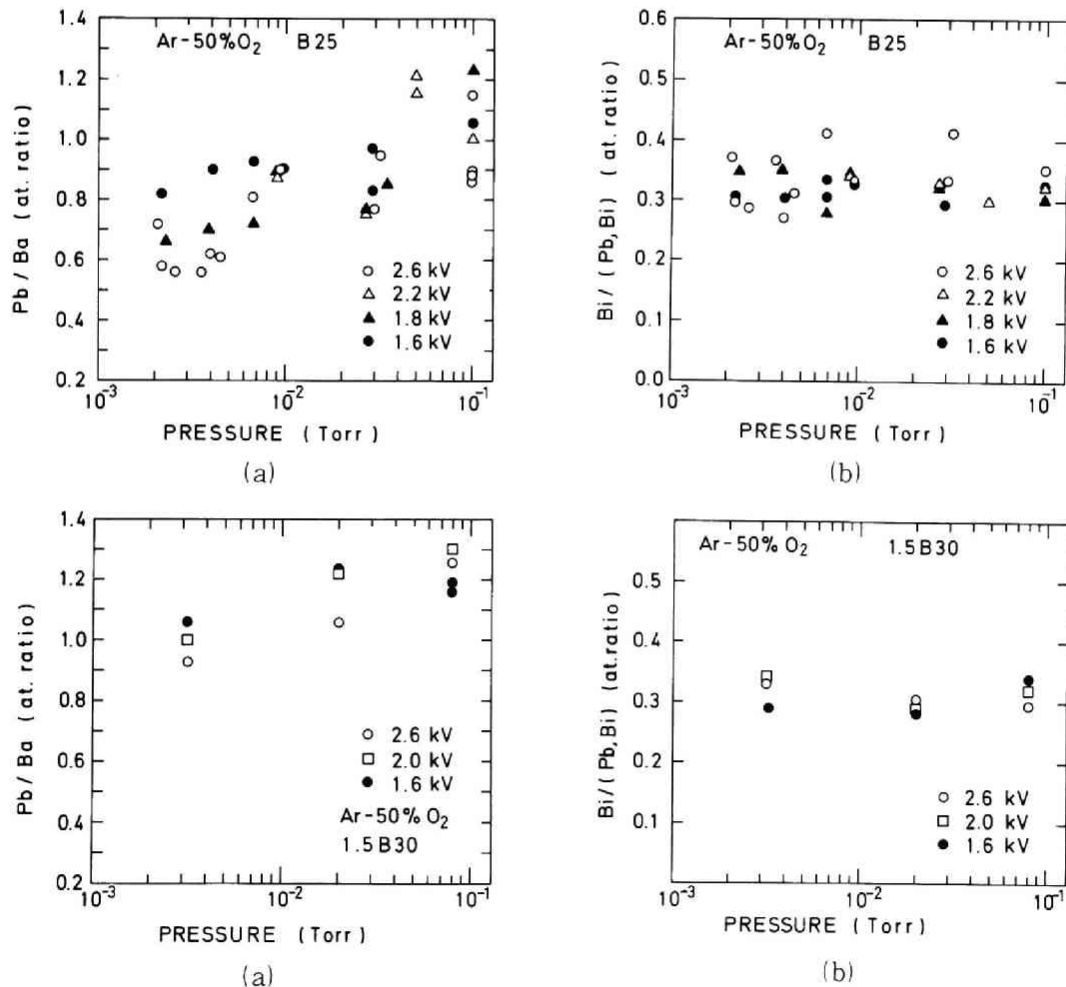


図 5.3 高周波マグネトロンスパッタ法で得られたBPB薄膜組成  
(a) (b) はB 25 ターゲット (c) (d) は1.5 B 30 ターゲットの場合



### 5.3.2 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜組成の径方向分布

第3章において述べたように、通常スパッタ法によるBPB薄膜の堆積ではPbとBiが多量に欠乏し易く、その欠乏量は雰囲気酸素分圧が高い程減少するという傾向を有していた。ところが、高周波マグネトロンスパッタ法では、PbとBiの欠乏量は、通常スパッタ法に比較して比較的少ないことを前節の結果は示している。スパッタ法の相違によるこのようなBPB堆積のふるまいの違いをみるために、3.4節と同じように、下記の二つの典型的なスパッタ条件のもとで得られたBPB薄膜組成の径方向分布を、XFAを用いて調べた。

(I) 印加電圧 2.6 kV, 雰囲気圧力  $3 \times 10^{-3}$  Torr

(II) 印加電圧 1.8 kV, 雰囲気圧力  $2 \times 10^{-2}$  Torr

図5.4はこの二つのスパッタ条件で得られた薄膜の膜厚、Ba L $\alpha_1$ 、Pb L $\alpha_1$ とBi L $\alpha_1$ の特性X線強度（原子濃度に比例）および、Pb/Ba比とBi/(Pb, Bi)比の径方向分布を示している。Baの径方向分布は、平面形のマグネロン陰極を反映した通常の分布を形成しているが、一方PbとBiの径方向分布には、中心からそれぞれ4 cmおよび2 cmの点に異常なピークが存在している。径方向分布にこのようなピーク構造が現われるということは、PbとBi原子にターゲットから基板に向う方向に対して横方向および反対方向の拡散の傾向が強いことを意味している。雰囲気圧力が増加し、高周波印加電圧が減少するとこの傾向は弱くなり（図5.4(a)のII）ピークの位置は中心方向に移動する。このようなふるまいを示すPbとBiの堆積の仕方は3.4節で述べた通常スパッタ法の場合と良く似ている。その理由も、同じようにターゲットからスパッタされたPbとBi粒子の多くの部分がイオン化していることに帰して考えることができる。この特徴はPbとBiが4価または5価<sup>55)</sup>という高いイオン価状態で構成されているBPBのスパッタ堆積過程に特有のものであるということができ<sup>125)</sup>る。

条件Iのような高い印加電圧と低い雰囲気圧力の場合には、Pb/Ba比とBi/(Pb, Bi)比は図5.4の原子分布のピークを反映して、大きな径方向分布を持つ。しかし、雰囲気圧力が高くなり印加電圧が低くなると、これら組成比の分布は平坦化し、 $2 \times 10^{-2}$  Torr以上では直径約30 mmの均一組成部分が得られる。また、Bi/(Pb, Bi)比もその範囲で、BPBが最も高い $T_c$ を有する0.25から0.3の値を取り得ることがわかる。

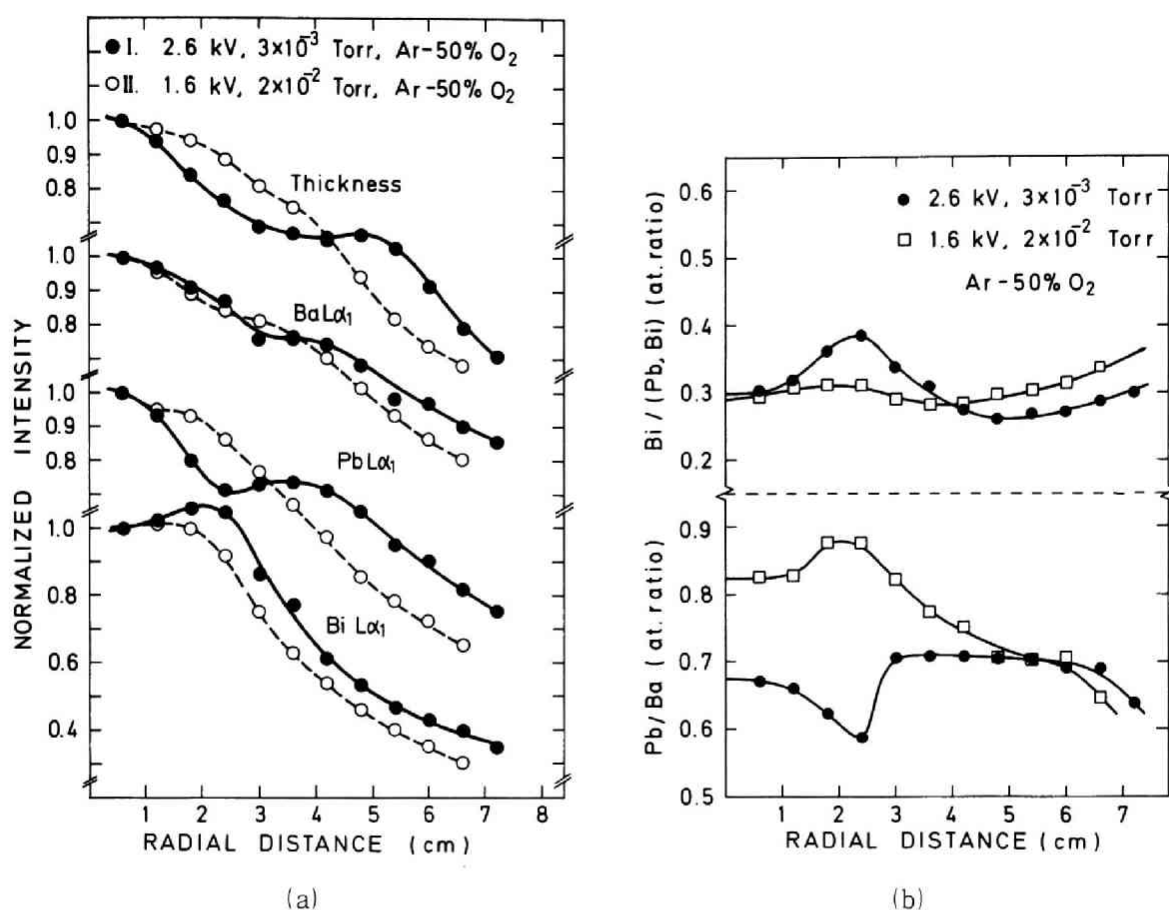


図 5.4 (a) 二種の典型的なスパッタ条件 (I, II; 本文参照) の下で得られたBPB 薄膜における膜厚および Ba L  $\alpha_1$ , Pb L  $\alpha_1$  と Bi L  $\alpha_1$  蛍光 X 線強度の径方向分布。  
(b) 同じBPB 薄膜における Pb/Ba 比および Bi/(Pb, Bi) 比の径方向分布。

#### 5.4 Ba Pb<sub>1-x</sub> Bi<sub>x</sub> O<sub>3</sub> 薄膜の結晶性

マグネトロンスパッタ法においても、基板温度 200 °C 以上において茶褐色の結晶性BPB 薄膜が得られる。基板温度 200 °C 以下では橙黄色の非晶質薄膜になる。結晶性BPB 薄膜の代表的な X 線回折パターンを図 5.5 に示す。通常スパッタ法によって得られたBPB 薄膜では、回折ピークの半値幅が 0.8 ~ 0.9 度 (熱処理前の (200) ピーク) であるが<sup>133)</sup>、マグネトロンスパッタ法による場合には 0.2 ~ 0.4 度 (熱処理前の (110) ピーク) であり、この方法で得られるBPB 薄膜の結晶性は極めて良質であることを反映している。

マグネトロンスパッタ法で得られるBPB 薄膜は配向性を有する。この配向性は堆積速度にも依存する。堆積速度が 500 Å/min 以上の時には (111) 面が配向する。(ここで指数付に

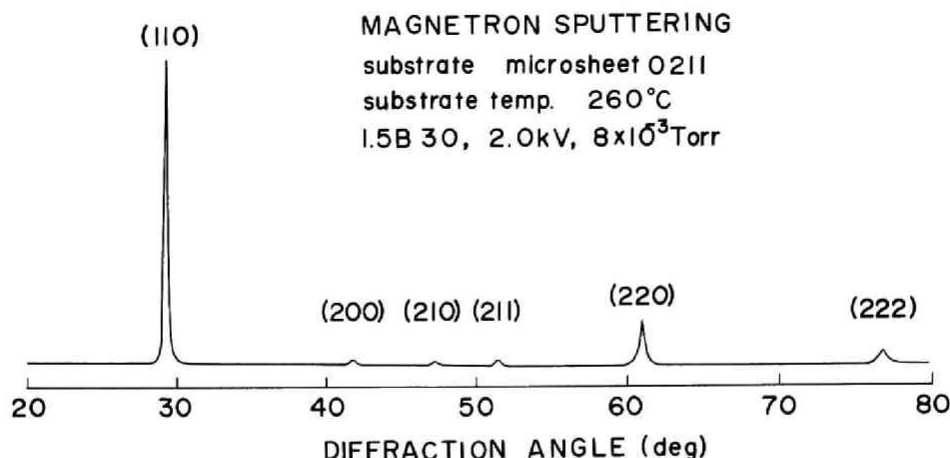


図 5.5 マグネトロンスパッタ法により得られたBPB 薄膜  
(熱処理前)のX線回折図形

際し、BPBは単純立方晶系を有するとしている。実際には組成 $x$ に依存してわずかつ立方晶系からの歪みが存在する。) 一方、 $100 \sim 400 \text{ \AA}/\text{min}$ の堆積速度の場合には(110)面の強い配向性が見られる。マグネトロンスパッタ法でBPB薄膜を形成する際の堆積速度はほとんどこの範囲の中に入り、したがってほとんどのBPB薄膜は(110)面に配向している。 $100 \text{ \AA}/\text{min}$ 以下では(100)面が配向する傾向が強くなる。通常スパッタ法の場合、 $100 \text{ \AA}/\text{min}$ 以下であり、最適条件では $40 \sim 50 \text{ \AA}/\text{min}^{125)}$ であるため、(100)面の配向が観察される。これらの結果からBPBの結晶成長方向に関して次のことが推測される。

立方晶結晶の場合、一般に、結晶成長方向は(111)方向であり、薄膜堆積過程では(111)が基板面に平行になるように薄膜は成長する。したがってその場合には(110)面が配向する。BPBの(110)面配向は以上の考え方によって説明することができる。(111)面配向は堆積速度が非常に早い場合に、配向面と成長方向が一致した場合として解釈することができる。しかし、堆積速度が遅い場合の(100)面配向に関しては合理的な説明が困難である。同じような傾向は溶融KClからのフラックス法によるBPB単結晶成長においてもみられる<sup>101)</sup>。

図 5.6 (a)にマグネトロンスパッタ法で得られたBPB薄膜の格子定数の雰囲気圧力依存性を示す。as sputtered BPB薄膜の格子定数はバルクの値よりも一般に大きく、雰囲気圧力が小さい場合には2～3%伸張している。格子定数の大きさは基板温度が高いほど小さくなる傾向を有するが、しかし5.6節において述べるように、雰囲気圧力が低い場合には、バルクの値より必ず大きくなる。一方、図 5.6 (a)より明らかなように、スパッタ雰囲気圧力(特に酸素分圧)が高くなると格子定数の伸びは小さくなり、雰囲気圧力 $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 、基板温度 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上では薄膜の格子定数はバルクとほぼ一致するようになる。

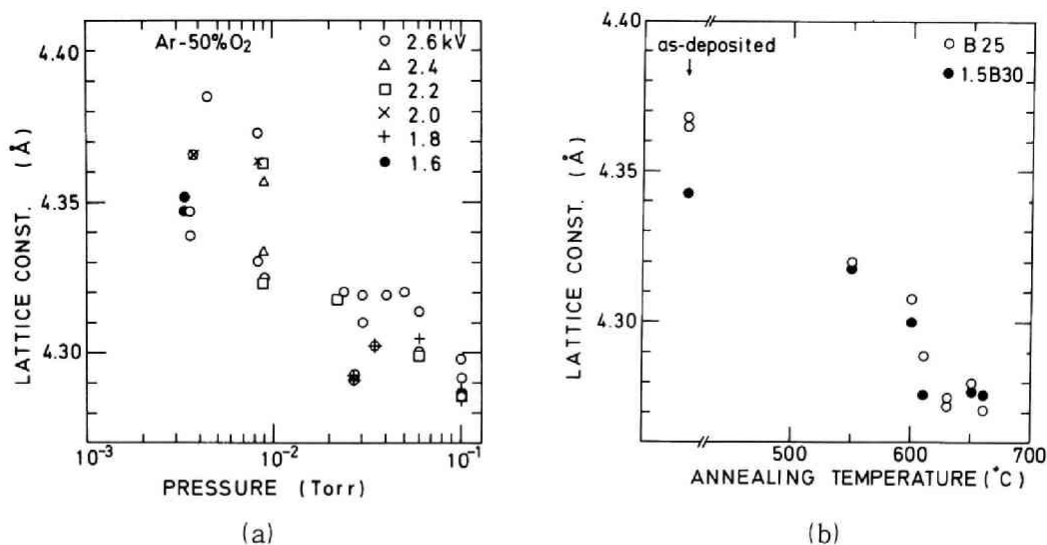


図 5.6 (a) 種々のスパッタ条件で得られた BPB 薄膜 (as-sputtered) における格子定数と雰囲気圧力の関係  
(b) BPB 薄膜を熱処理した場合の熱処理温度と格子定数の関係。  
スパッタ条件は 2.6 kV,  $3 \times 10^{-3}$  Torr

図 5.6 (b) はスパッタ条件  $3 \times 10^{-3}$  Torr, 2.6 kV で、ターゲットに B 25 と 1.5 B 30 を用いて得られた BPB 薄膜を熱処理した場合の熱処理温度と格子定数の関係を示す。熱処理温度が 600 °C 以上の場合格子定数はバルクの値にほぼ等しくなる。この格子定数の減少の様子は 1.5 B 30 ターゲットから得られた BPB 薄膜において比較的容易であることを示している。通常スパッタ法により得られた BPB 薄膜の場合には熱処理温度 550 °C 以上で格子定数はバルクの値にほぼ等しくなるが、マグネトロンスパッタで得た BPB 薄膜の場合には約 600 °C 以上の熱処理温度を要することがわかった。このことは次節に述べる超伝導性にも反映され、やはり 600 °C 以上の熱処理が必要となる。このように、マグネトロンスパッタ法で得た BPB 薄膜の最適な熱処理温度が高くなった理由として、結晶性が良くなったことが考えられる。すなわち結晶性が良くなったことにより、酸素イオンの実効的な拡散係数が小さくなり、as-sputtered BPB 薄膜中に存在する酸素欠陥の回復に大きなエネルギーを要するようになったためと考えられる。

図 5.7 (a) と (b) は、それぞれ B 25 および 1.5 B 30 ターゲットより得られた BPB 薄膜表面 (600 °C 12 時間の熱処理後) の SEM 写真である。B 25 ターゲットから得られた薄膜では結晶粒の配列が不均一で、結晶粒間には多くの溝または孔が存在しており、薄膜表面の平坦性もそのため十分ではない。一方、1.5 B 30 ターゲットから得られた薄膜では、結晶粒は密に配列しており、結晶粒間の溝もほとんど存在しない。この場合は薄膜は熱処理前とほぼ同じ鏡面

性を有する。このように、薄膜表面の観察から 1.5 B 30 ターゲットを用いた場合には、結晶品質の極めて良い BPB 薄膜が得られることがわかった。1.5 B 30 ターゲットを用いた場合、BPB 薄膜の組成は Pb と Bi が 10 ～ 20 % 過剰になる傾向があり、結晶品質の向上はこの過剰な Pb と Bi による効果が十分考えられる。結晶粒間の溝がないかあるいは浅いということは、次節において述べる電氣的性質を向上させるのみならず、第 7 章に述べる粒界ジョセフソン接合特性にも大きな影響を与える。

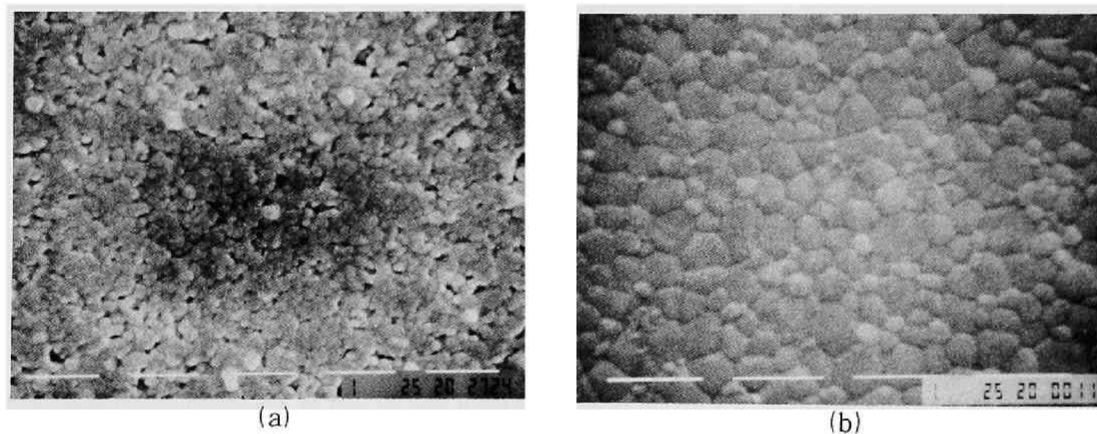


図 5.7 マグネトロンスパッタ法によって得られ BPB 薄膜の熱処理後（600℃，12 時間）の表面 SEM 写真。（a）B 25 ターゲット （b）1.5 B 30 ターゲット

## 5.5 Ba Pb<sub>1-x</sub> Bi<sub>x</sub> O<sub>3</sub> 薄膜の超伝導性

### 5.5.1 スパッタ条件依存性

マグネトロンスパッタ法による BPB 薄膜においても、基板温度が低い場合（約 550℃以下）には、第 4 章で述べたように通常スパッタ法の場合と同様に、超伝導性を得るためには熱処理を施す必要がある。ただし、通常スパッタ法の場合にみられる基板温度依存性（図 4.7）はマグネトロンスパッタ法の場合にはほとんどみられず、基板温度が 400℃以上でも、 $T_c$  が 9 K 以上の BPB 薄膜を得ることは可能である。このことは、BPB 薄膜製作におけるマグネトロンスパッタ法の特長の一つであり、これにより、次節で述べるエピタキシャル成長も可能になったといえる。

#### (1) ターゲット組成の効果

B 25 ターゲットを用いた場合、高周波印加電圧 1.8 kV，雰囲気圧力  $2 \times 10^{-2}$  Torr，熱

処理温度 600 °C という条件で  $T_c$  が 8 K 以上の超伝導 BPB 薄膜を得ることができた。図 5. 8 には、B 25 ターゲットから二つの典型的なスパッタ条件のもとで得られた BPB 薄膜の抵抗率温度依存性を示す。スパッタ条件が、1.8 kV 以上、 $2 \times 10^{-2}$  Torr 以下の場合には、超伝導性は得られるものの、図 5. 8 に見られるように  $T_c$  は低くなり、 $\Delta T_c$  も約 3 K 程度と転移も非常に幅広くなる。さらに抵抗率も非常に大きく、第 4 章で述べた BPB 薄膜に比較して約 2 桁大きい。最良の条件で得られた薄膜においても、以下に述べる 1.5 B 30 ターゲットから得られた薄膜に比較すると、特性が劣る。特に抵抗率が大きくなることに関しては図 5. 7 に示した薄膜の表面状態も大きく影響していると考えられる。これらのことを考慮し以下では、主として 1.5 B 30 ターゲットから得られた薄膜を対象として述べる。

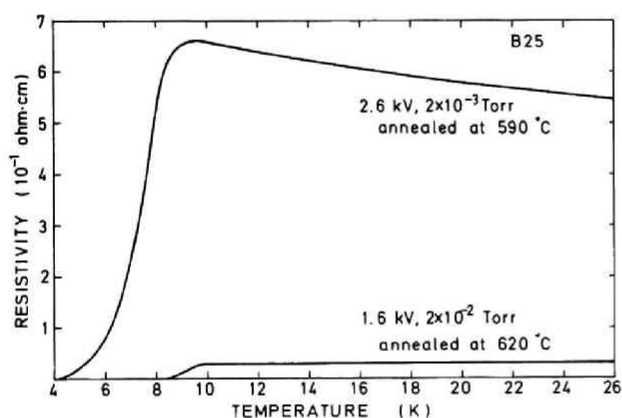


図 5. 8 B 25 ターゲットを用いた場合の BPB 薄膜の抵抗率温度依存性

## (2) 熱処理温度

図 5. 9 は 1.5 B 30 ターゲットから得られた BPB 薄膜の抵抗率および超伝導転移の熱処理温度依存性である。熱処理方法は第 3 章に述べた方法と同じである。約 650 °C まで BPB 薄膜の熱処理は可能で 650 °C を超えると薄膜は変質した。約 500 °C 以上の熱処理温度において、マグネトロンスパッタ法による BPB 薄膜も超伝導性を得ることができた。約 600 °C までは熱処理温度とともに抵抗率が減少し、抵抗率温度依存性からは半導体的温度特性が徐々になくなり、 $T_c$  が高くなる傾向を示した。630 °C を越すと、抵抗率の減少は飽和し、 $T_c$  はやや低下し 転移幅  $\Delta T_c$  はむしろ大きくなる。これは熱処理温度が 630 °C 以上になると、BPB 薄膜から Pb と Bi が蒸発しはじめることによると解釈される。したがって、最適な熱処理温度は約 600 °C であると判断される。この最適温度は通常スパッタ法の場合に比較すると約 50 °C 高い。これは前節で述べた同じ理由で、マグネトロンスパッタ法を用いることにより BPB 薄膜の結晶性が向上したと密接に関係がある。すなわち、結晶欠陥が十分回復することによって高い  $T_c$  が得られることを示している。

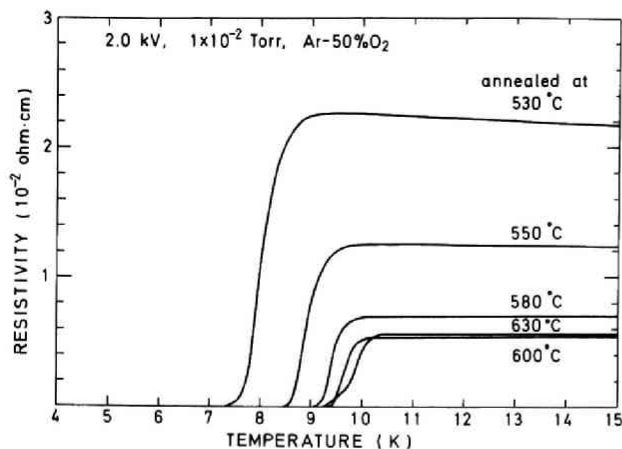


図 5.9 マグネトロンスパッタ法で得られたBPB薄膜の熱処理後抵抗率温度依存性と超伝導転移

(3) スパッタ雰囲気圧力および高周波印加電圧の  $T_c$  におよぼす効果

図 5.10 (a) と (b) にそれぞれ  $T_c$  のスパッタ雰囲気圧力依存性と高周波印加電圧依存性を示す。BPB 薄膜における  $T_c$  のスパッタ条件依存性には、一般的な傾向として、雰囲気圧力が高いほど、そして印加電圧が低いほど、 $T_c$  が高くなることがあげられる。図 5.10 (a) と (b) にもこの傾向は現われているが、通常スパッタ法にみられるほどの著しい傾向はみられない。2.0 kV,  $1 \times 10^{-2}$  Torr という条件を中心にして、広い範囲で  $T_c$  が約 9 K の BPB 薄膜が得られることがわかる。通常スパッタ法では比較的限られた条件でのみ、 $T_c$  の高い薄膜が得られたことと比較すれば、広い範囲のスパッタ条件のもとで  $T_c$  の高い BPB 薄膜が得られるということはマグネトロンスパッタ法の大きな利点である。このことはさらに、薄膜製作に際しての安定性と再現性の向上をも意味する。

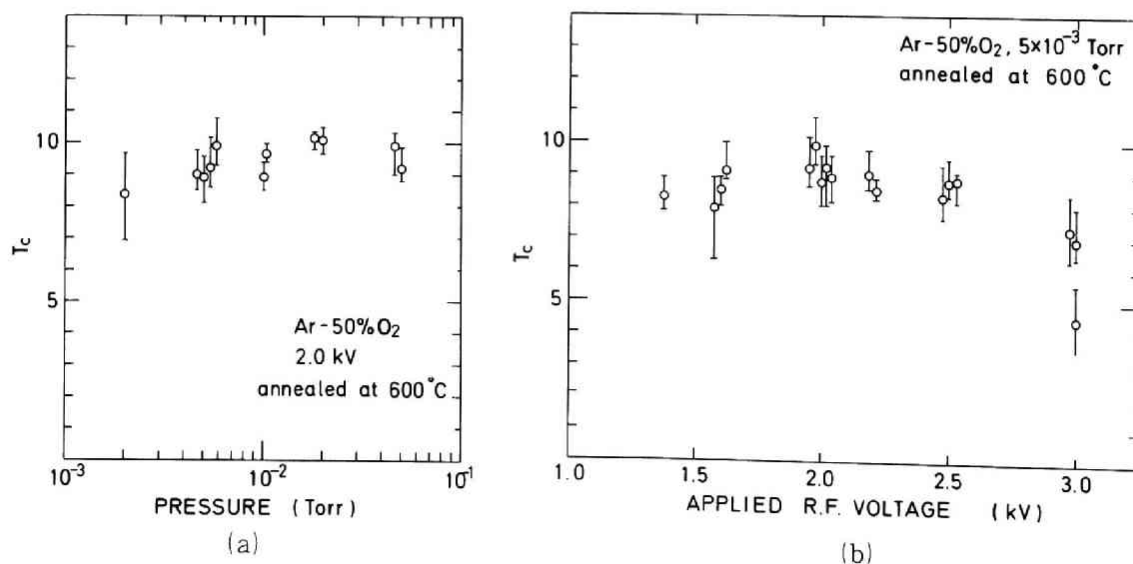


図 5.10 (a)  $T_c$  のスパッタ雰囲気圧力依存性, (b)  $T_c$  の印加高周波電圧依存性。縦線の上端, 下端, および○印はそれぞれ超伝導の開始点, 終点および中間点を示している。

## 5.5.2 膜厚依存性、光学的性質および臨界電流密度

### (1) 膜厚依存性

前節の結果は主として膜厚が  $3000 \sim 4000 \text{ \AA}$  の BPB 薄膜に関するものである。膜厚が  $1 \mu\text{m}$  以上の場合には、前節で述べた熱処理条件では不十分であり、薄膜中の格子欠陥を十分に回復することは困難である。したがって、抵抗率は  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  台と高くなるが、 $T_c$  は薄膜表面部分によってほとんど決定されるため、図 5.10 とほぼ同じ値と依存性を示す。一方、膜厚が  $300 \text{ nm}$  以下と薄い場合の抵抗率と超伝導転移を図 5.11 に示す。膜厚  $800 \text{ \AA}$  の BPB 薄膜はわずかに緑味を帯びるもののほとんど透明であるが、超伝導を示す。  $2600 \text{ \AA}$  でも  $T_c \sim 9 \text{ K}$  の超伝導膜を得ることができるが、それ以下になると  $T_c$  は徐々に低くなり、抵抗率もそれに応じて増加する。図 5.11 に示される  $T_c$  と膜厚の関係は他の化合物超伝導体、たとえば A15 超伝導体などでも観測されている。その理由としては、膜厚が小さくなることにより、規則性が悪くなり、抵抗率が大きくなるとともに、クーロン相互作用が大きくなり  $T_c$  が減少するためと解釈されている<sup>124)</sup>。

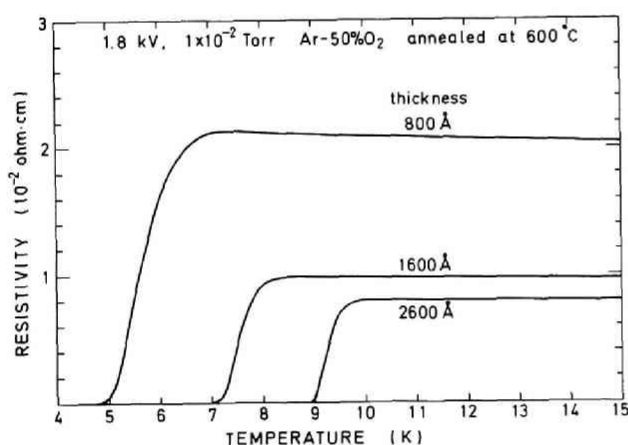


図 5.11 膜厚が薄い BPB 薄膜の抵抗率  
温度依存性と遠伝導転移

### (2) 光学的性質

マグネトロンスパッタ法によって得られた BPB 薄膜の光学的性質は、通常スパッタ法による場合とほとんど同じである。前者の場合の方が、5.4 節で述べたように薄膜表面の結晶性と平坦性が優れているために、反射率が良くなり、特に赤外領域で顕著な差が認められるが、透過スペクトルはほとんど変わらない。

### (3) 臨界電流密度

BPB 多結晶薄膜においては、第 7 章で述べるように結晶粒界がジョセフソン接合を形成しているために、臨界電流は、第二臨界磁界で定義される通常の超伝導体とは異なり、最大ジョセフソン電流で決定される。最大ジョセフソン電流の大きさは障壁抵抗の逆数に比例す



るため、BPB薄膜の臨界電流は薄膜の粒界の性質に大きく依存する。通常スパッタ法によって得られるBPB薄膜の臨界電流はたかだか  $50\ \mu\text{m}$  幅で  $400\ \mu\text{A}$  ( $5 \times 10^3\ \text{A}/\text{cm}^2$ ) である<sup>134)</sup>。一方、マグネトロンスパッタ法で得られた同じ組成のBPB薄膜では  $1 \sim 2 \times 10^4\ \text{A}/\text{cm}^2$  に達し<sup>131)</sup>、3～4倍増加することがわかった。このことは、本章による方法で得られた薄膜が非常に緻密なものであり、結晶粒間も良く結合されていることを示し、5.4節の結果が電氣的にも裏付けられたことを示す。

最後に、典型的なスパッタ条件とその条件の下で得られるBPB薄膜の性質を表5.1にまとめて示す。

表 5.1 典型的なスパッタ条件とBPB薄膜の性質

高周波印加電圧	2.0 kV
雰囲気ガス	Ar - 50 % O <sub>2</sub> gas
スパッタ圧力	$1 \times 10^{-2}$ Torr
堆積速度	$400\ \text{\AA}/\text{min}$
膜厚 (典型的)	$4000\ \text{\AA}$
熱処理条件	600 °C 12 h, O <sub>2</sub> 1 ℓ/min with Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
格子定数	$4.285\ \text{\AA}$
抵抗率	$3 - 8 \times 10^{-3}\ \Omega \cdot \text{cm}$
平均粒径	$2000 - 3000\ \text{\AA}$
$T_c$ (中間点, 50 % ρ)	8.9 - 9.7 K
$\Delta T_c$ (0 ~ 99 % ρ)	0.6 - 0.9 K
臨界電流密度	$1 - 2 \times 10^4\ \text{A}/\text{cm}^2$

## 5.6 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜のエピタキシャル成長

### 5.6.1 高温基板ヒータ

BPB 薄膜のエピタキシャル成長を達成するためには高い基板温度（約 600 °C 以上）が必要である。本研究で使用した高温基板ヒータの構成概略を図 5.12 に示す。らせん巻カンタル線を用いた。カンタル線は使用に先立って空気中で約 600 °C（4～5 A 通電）において約 40 時間空焼し、酸化物被覆を表面に形成することにより、酸化性雰囲気中でも耐用性の十分な発熱体を得た。この発熱体をアルミナ絶縁管に通し、さらに全体をステンレスブロック（直径 80 mm 厚さ 12 mm）に納め、基板ホルダとした。到達基板温度を高くし、かつステンレスブロックからの熱の放射による真空容器の昇温を防止するため、ステンレスブロックヒータにはステンレス製の三重の熱シールドを施した。基板温度の測定位置は基板ホルダとヒータブロック間で基板より約 2 mm の位置で測定した。ヒータ電流はスライダックを通して供給し、温度制御は特に施さなかった。このような構成により基板温度は最高約 800 °C まで到達することができた。

高基板温度でのスパッタは以下の手順で行った。基板を取り付けた後、基板温度を約 400 °C まで昇温するとともに、 $1 \times 10^{-7}$  Torr 以下まで真空排気し、その後所望の基板温度付近まで再度昇温し、 $1 \times 10^{-6}$  Torr 以下まで真空排気した後、雰囲気ガス（Ar – 50 % O<sub>2</sub>）を導入し、30 分間プリスパッタした。スパッタ終了後は基板ヒータの電流を切ると同時に、Ar-50

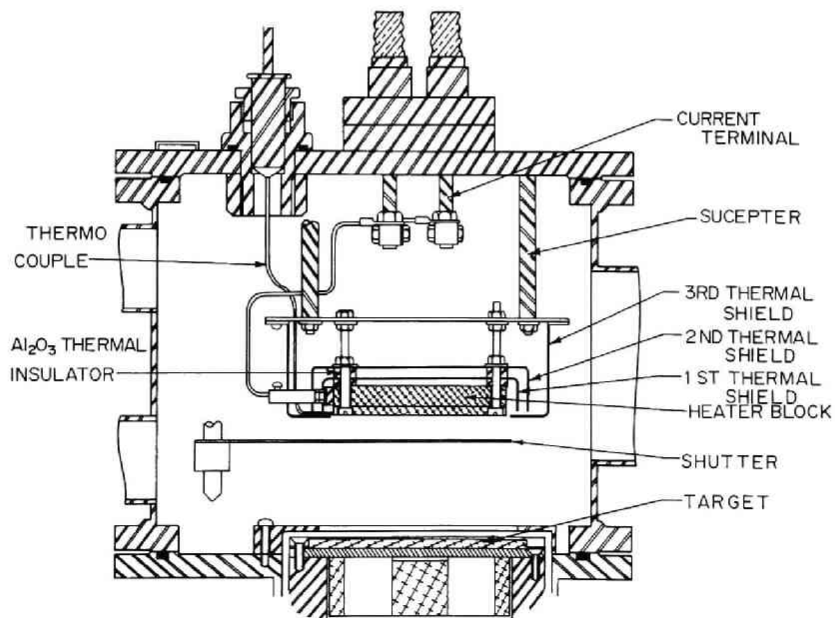


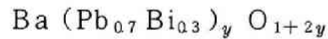
図 5.12 マグネトロンスパッタ法による BPB 薄膜のエピタキシャル成長に使用した基板ヒータ

% O<sub>2</sub> ガスを大気圧近くまで導入し堆積したBPB薄膜が真空中で高温にさらされるのを極力短時間に抑えた。以上の手順ではこの影響がなくなる温度約 400 ℃までの降温時間は 10 ～ 15 分であった。

## 5. 6. 2 エピタキシャル成長

### (1) ターゲット組成

基板温度が高温になることにより、PbとBiの基板薄膜からの再蒸発が激しくなることが考えられるため、エピタキシャル成長用の最適ターゲット組成をまず検討した。Biの組成は第3章および前節までと同じく  $T_c$  の最も高くなる  $x = 0.3$  を選んだ。ターゲット組成は化学式で表わすと



で、 $y$  は 1.3 から 1.7 まで 0.1 刻みで検討した。仮焼温度は 700 – 760 ℃、焼成温度は 760 – 820 ℃で、 $y$  の値が大きいほど低い温度に設定した。結果的に、 $y$  は 1.5 以上で安定にエピタキシャル成長が可能であることがわかり、かつ、 $y = 1.5$  で、結晶性、表面状態、電気的性質の優れたBPBエピタキシャル成長膜が得られることがわかった。 $y=1.4$  の場合は 600 ～ 650 ℃の基板温度でエピタキシャル成長がみられたが、700 ℃程度になると、安定な成長が得られなくなった。これはPbとBiの再蒸発によるものと考えられる。また、 $y = 1.7$  の場合にはエピタキシャル成長はみられるものの、表面に極めて薄い非晶質の高抵抗層が存在したため、 $y = 1.5$  が最適組成であることがわかった。 $y$  の値は原料粉末混合時の組成で、焼結後のターゲットの値は第3章で述べたように 0.1 ～ 0.13 減少し、1.37 ～ 1.40 程度であった。

### (2) 基板の効果

基板としてはサファイア ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) R面 ( $01\bar{1}2$ )、C面 ( $0001$ )、A面 ( $11\bar{2}0$ )、チタン酸ストロンチウム  $\text{SrTiO}_3$  (100) 面、YAG (111) 面、GGG (111) 面、スピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) (111) 面などを検討した。表 5.2 に示すように、これらの基板の格子定数はBPB ( $x = 0.3$  で  $4.29 \text{ \AA}$ ) とはミスマッチが非常に大きい。したがって、BPBのエピタキシャル成長は以下に述べるように限られた基板と限られたスパッタ条件の範囲でしか達成することができなかった。エピタキシャル成長がみられた基板は  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $01\bar{1}2$ ) 面、 $\text{SrTiO}_3$  および  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  であった。

表 5.2 各種基板の格子定数

基板材料	結晶系	格子定数 (Å)
BPB ( $x = 0.3$ )	擬立方晶系	$a = 4.290$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	六方晶系	$a = 4.76, c = 12.95$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	立方晶系	$a = 11.996$
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)	立方晶系	$a = 12.376$
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	立方晶系	$a = 8.086$
$\text{SrTiO}_3$	立方晶系	$a = 3.905$

図 5.13 にサファイヤ (01 $\bar{1}2$ ) 面および  $\text{SrTiO}_3$  (100) 面上にエピタキシャル成長した BPB 薄膜の X 線回折図形を示す。サファイヤ (01 $\bar{1}2$ ) 面基板の場合、BPB の (110) 面がエピタキシャル成長する。一方、結晶構造が BPB と同じ  $\text{SrTiO}_3$  基板では同じ結晶面がエピタキシャル成長することがわかった。図 5.14 にサファイヤ (01 $\bar{1}2$ ) 面上に種々の条件で堆積した BPB 薄膜の反射電子線回折 (RED) パターンを示す。図 5.14 (a) と (b) は 2.0 kV,  $5 \times 10^{-3}$  Torr のスパッタ条件の場合で、基板温度約 600 °C では RED 像にはハローが見られ、薄膜表面に非晶質層が存在していることを示す。基板温度が 650 °C 以上になると、回折パターンが見られるようになるが、スポットは乱れており、エピタキシャル成長はまだ不十分であることがわかる。一方、図 5.14 (c) と (d) はスパッタ条件がそれぞれ 1.6 kV,

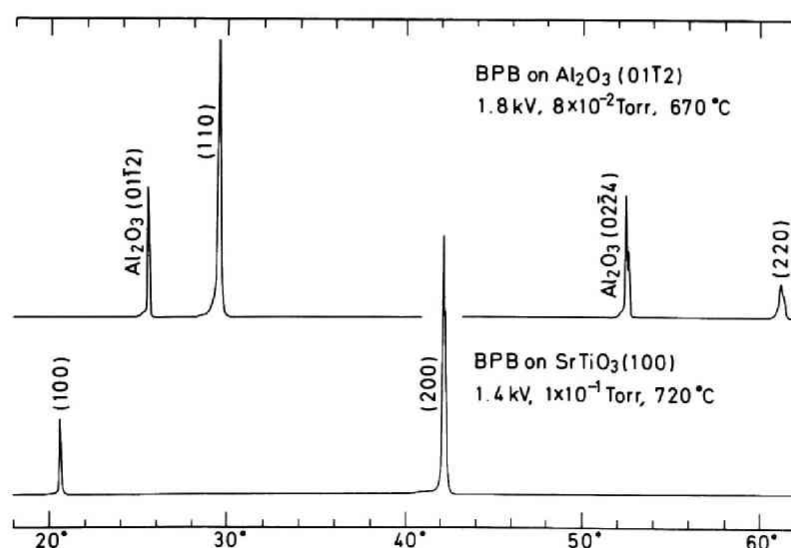


図 5.13 エピタキシャル成長した BPB 薄膜の X 線回折図形  
上側サファイア (01 $\bar{1}2$ ) 面上, 下側  $\text{SrTiO}_3$  (100) 面上。

$8 \times 10^{-2}$  Torr および 1.8 kV,  $8 \times 10^{-2}$  Torr の場合で (a) や (b) よりも雰囲気圧力を高くした場合である。RED 像のスポットパターンは明らかに逆格子を示し、BPB がエピタキシャル成長していることを示している。

図 5.15 には  $\text{SrTiO}_3$  (100) 面基板に堆積した BPB 薄膜の RED 像を示す。RED 像は逆格子スポットパターンを形成しておりエピタキシャル成長していることを示すのみならず、スポット線状になり、成長薄膜表面の平坦性が非常に良いことを示している。図 5.15(b) は RED パターンがストリーク状になっており、単結晶薄膜になっていることを示す。 $\text{SrTiO}_3$  (100) 面上の BPB エピタキシャル成長膜が単結晶になっていることのもう一つの根拠は、次節で述べるように、粒界ジョセフソン接合が観測されない事実があげられる。

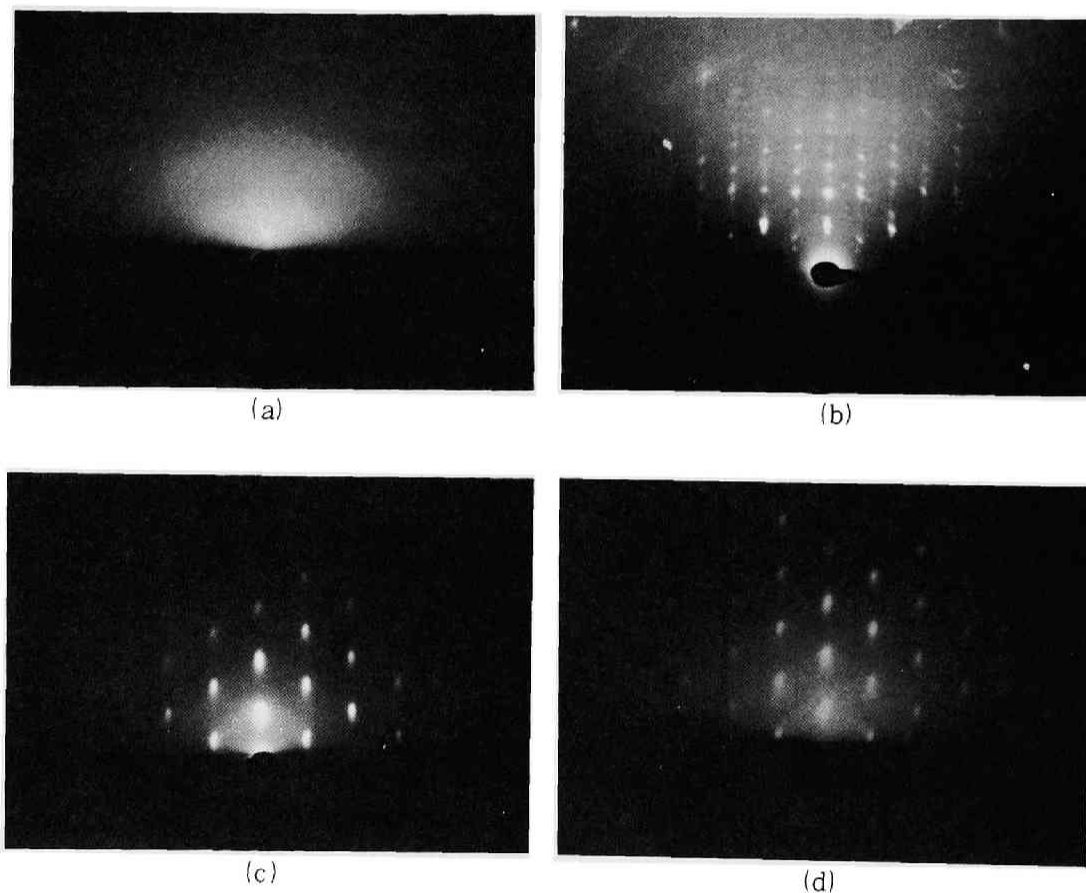
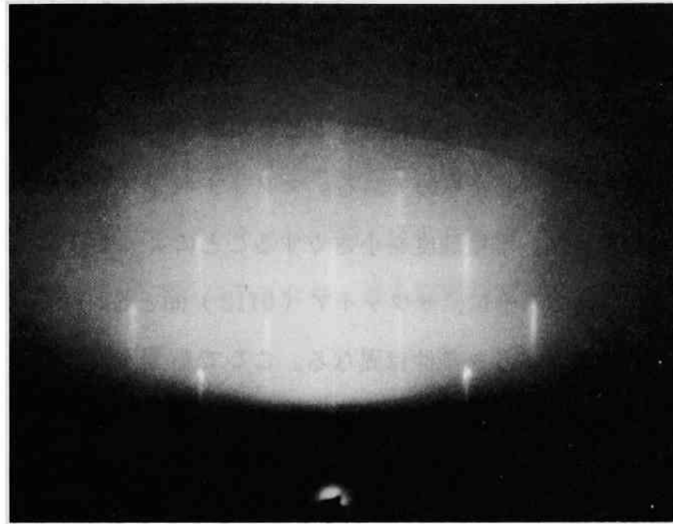
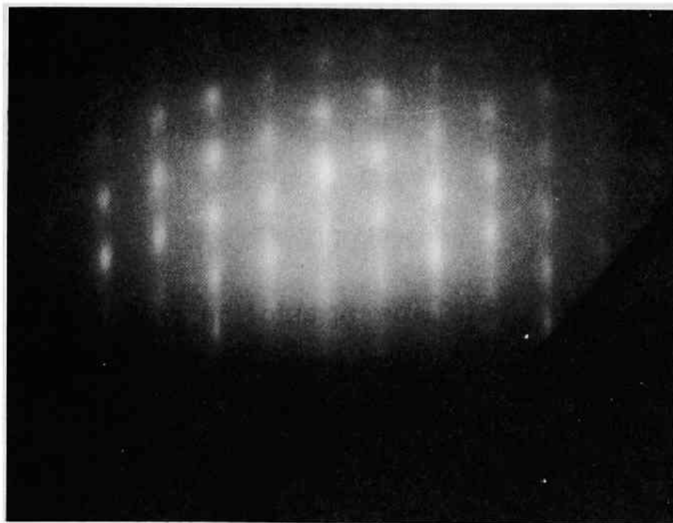


図 5.14 マグネトロンスパッタ法により、サファイア (0112) 面高温基板上に堆積した BPB 薄膜の反射電子線回折像。

(a) 2.0 kV,  $5 \times 10^{-3}$  Torr, 基板温度 600 °C (b) 2.0 kV,  $5 \times 10^{-3}$  Torr, 基板温度 650 °C (c) 1.6 kV,  $8 \times 10^{-2}$  Torr, 基板温度 670 °C (d) 1.8 kV,  $8 \times 10^{-2}$  Torr, 基板温度 670 °C



(a)



(b)

図 5. 15 マグネトロンスパッタ法により、 $\text{SrTiO}_3(100)$  面高温基板上にエピタキシャル成長した BPB 薄膜の反射電子線回折像。

(a) 1.4 kV,  $10 \times 10^{-2}$  Torr, 700 °C

(b) 1.4 kV,  $10 \times 10^{-2}$  Torr, 720 °C

以上述べたように、BPB 薄膜のエピタキシャル成長はスパッタ条件依存性を有する。その大きな理由は基板との格子定数のミスマッチが大きいことである。SrTiO<sub>3</sub> 基板の場合でもミスマッチは 8.8% 存在する。そのため、エピタキシャル成長を促進させるためには、5.4 節で述べた BPB 薄膜の配向性を利用する必要がある。図 5.16 は BPB 薄膜の配向性と堆積速度の関係を模式的に示したものである。マグネトロンスパッタ法の場合、ほとんど (110) 面の配向を示すが、堆積速度を小さくすることによって (100) 面の配向も可能である。したがって、前述のように、サファイア (011 $\bar{2}$ ) 面と SrTiO<sub>3</sub> (100) 面とではエピタキシャル成長のためのスパッタ条件は異なる。ここで重要なことは、BPB 薄膜の超伝導性はスパッタ雰囲気酸素分圧が高いほど優れているということである。したがって、次節で述べるように、SrTiO<sub>3</sub> (100) 面上の BPB エピタキシャル成長が超伝導性の面からも最も適していると考えられる。

サファイア (0001) 面上へのエピタキシャル成長も試みたが、十分な結果は得られなかった。図 5.16 によれば、500 Å/min 以上の条件で可能になるはずであるが、500 Å/min を達成するには印加電圧が高く雰囲気圧力の低い条件が必要であるが、この条件で得られる BPB 薄膜の超伝導性は劣る。むしろ、格子定数の近い基板によって達成することが望ましいと思われる。

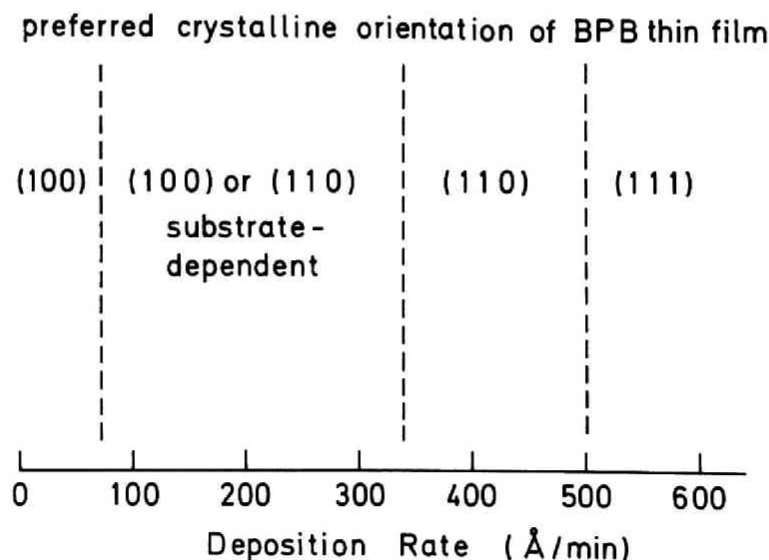


図 5.16 BPB 薄膜堆積における配向面と堆積速度の関係

### 5.6.3 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル成長薄膜の性質

エピタキシャル成長したBPB薄膜の格子定数は4.28 ~ 4.29 Åであり、熱処理した場合とほとんど同じ値である。基板温度が高い場合でもスパッタ雰囲気圧力が低い場合には格子定数が4.35 Å程度となり、RED像は図5.14(a)や(b)のようになる。その場合には茶褐色で、高抵抗であり、前述と同じ条件の熱処理を施してもほとんど変化が見られなかった。一方、雰囲気圧力が高い場合に、格子定数がバルクとほぼ同じになりエピタキシャル成長が十分になることに加えて、薄膜は青緑色を呈するようになり、最も顕著な変化は熱処理を施さなくても超伝導性を示すようになることである。

図5.17にはサファイア(01 $\bar{1}$ 2)面上へエピタキシャル成長したBPB薄膜の抵抗率温度依存性と超伝導転移を示す。熱処理した多結晶BPB薄膜の場合と比較して特性が劣るのは、主としてスパッタ条件に起因する。図5.17では印加電圧が1.4 kVから増加するにつれて結晶性が向上するための抵抗率が減少し、 $T_c$ が高くなるが、1.8 kVを越すと堆積速度が大きくなることによって不可避免的に導入される酸素欠陥の量も増加し、そのため次章で述べる理由により抵抗率は再び大きくなり、 $T_c$ も低くなる。

図5.18に、サファイア(01 $\bar{1}$ 2)面上のエピタキシャル成長BPB薄膜に熱処理を施した場合の、抵抗率および超伝導転移の変化を示す。第4章の図4.6および本章の図5.9とを比較して最も顕著に違う点は12時間の熱処理時間では特性がほとんど変化せず、十分な特性改善を

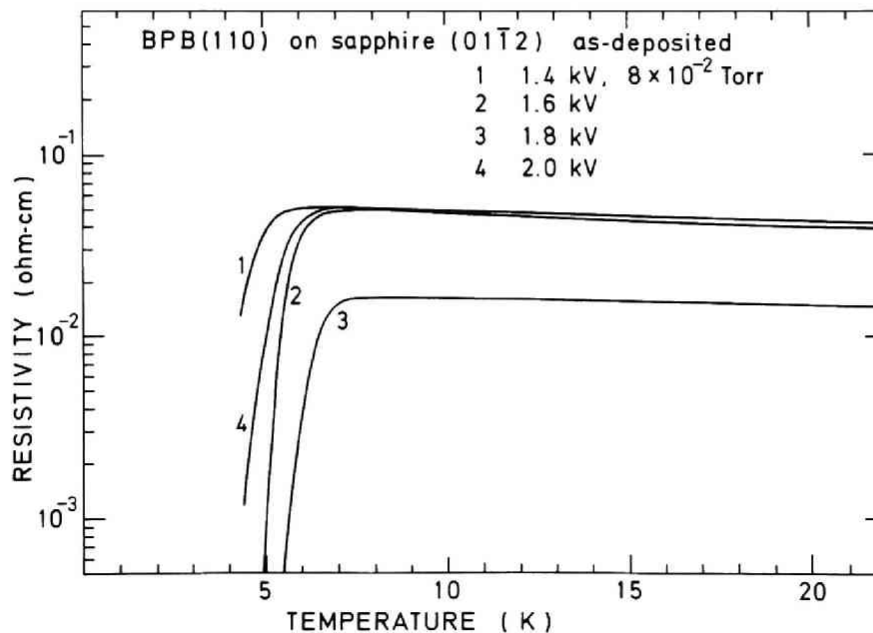


図5.17 サファイア(01 $\bar{1}$ 2)面にエピタキシャル成長したBPB薄膜の抵抗率温度依存性。基板温度 650 ~ 670 °C



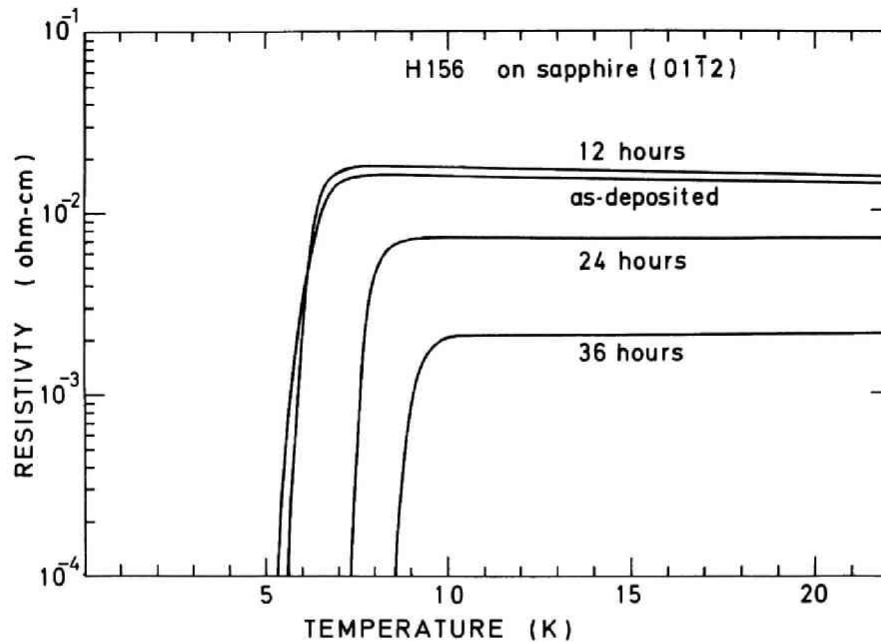


図 5.18 サファイア (01 $\bar{1}2$ ) 面にエピタキシャル成長した BPB 薄膜に熱処理を施した場合の抵抗率温度依存性。スパッタ条件  
1.8 kV,  $8 \times 10^{-2}$  Torr 基板温度 670 °C

得るには約 36 時間以上を必要とすることである。このことはエピタキシャル成長膜では単結晶かあるいはそれに近い結晶性を有するために、たとえば酸素イオンの拡散が多結晶の場合と比較すると遅くなり格子欠陥の回復にさらに多くの時間を要するためであると解釈される。

図 5.19 には SrTiO<sub>3</sub> (100) 面上の BPB エピタキシャル成長薄膜の抵抗率温度依存性と超伝導転移を示す。サファイア (01 $\bar{1}2$ ) 面基板の場合の図 5.17 に比較して特性がさらに向上していることがこれから明らかである。基板温度は 700 ~ 720 °C で図 5.17 の場合よりも高いが、基板温度を同じにしてもサファイア基板ではこのように優れた特性を得ることはできない。このことは、BPB 薄膜の電気的性質に基板の結晶構造が強く影響していることを示し、SrTiO<sub>3</sub> 基板は BPB と同じペロブスカイト形結晶構造を有するために優れた特性が得られたものと考えられる。従来の  $x = 0.3$  の BPB の抵抗率は約  $10^{-2} \Omega \text{cm}$  台であったものが、SrTiO<sub>3</sub> 上のエピタキシャル膜では  $8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  と 1 桁以上小さい値であり、単結晶膜として粒界の影響のない BPB の真の物性値を与えるものであると考えられる。

SrTiO<sub>3</sub> 基板の上の BPB エピタキシャル膜の電気的性質におよぼすスパッタ条件の影響はすでに述べた通常スパッタ法および本章の前半で述べたマグネトロンスパッタ法の場合と同じである。すなわち、図 5.19 から明らかなように、雰囲気圧力が高いほど抵抗率は小さくなり  $T_c$  は上昇し  $\Delta T_c$  は小さくなる傾向がある。印加電圧は 1.4 kV 付近で最適であるが、その近

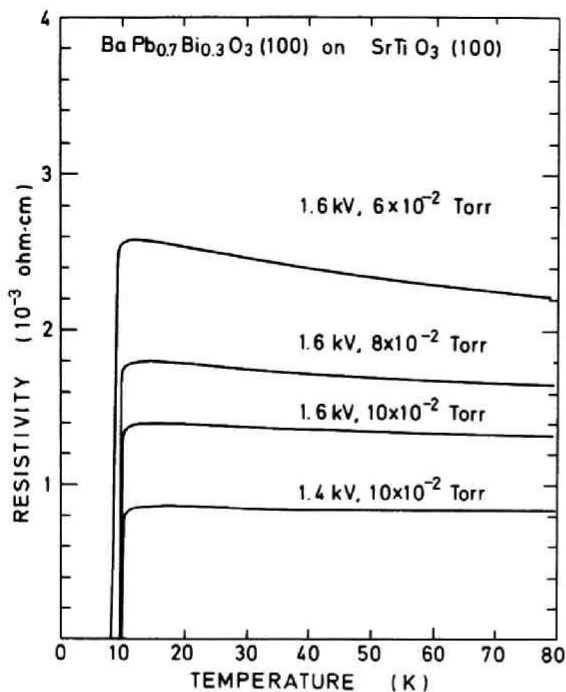


図 5.19  $\text{SrTiO}_3(100)$  面にエピタキシャル成長した BPB 単結晶薄膜の抵抗率温度依存性。

傍では、印加電圧が低いほど特性が良くなる傾向を有する。

第 7 章において述べるように、BPB 多結晶薄膜では結晶粒界がジョセフソン接合になっているために、通常の超伝導薄膜とは異なる。すなわち、多結晶薄膜の電流電圧特性を観察すると多数個のジョセフソン接合が直列接続された特性が観測される（図 7.6 参照）。したがってジョセフソン接合の形成されていない BPB 薄膜を得るためには単結晶薄膜を形成する必要がある。図 5.20 は  $\text{SrTiO}_3(100)$  面上にエピタキシャル成長した BPB 薄膜の電流・電圧特性である。測定した素子の寸法は幅  $20\ \mu\text{m}$  長さ  $50\ \mu\text{m}$  である。図 5.20 は  $\text{SrTiO}_3$  上のエピタキシャル薄膜にはジョセフソン接合が形成されておらず、電気的性質上からも単結晶薄膜が成長していることを裏付けている。一方、図 5.21 はサファイア ( $01\bar{1}2$ ) 面上への BPB エピタキシャル膜の電流・電圧特性である。この場合、ジョセフソン接合特性が僅かに観測され、サファイア ( $0112$ ) 面では完全に単結晶になっていないことがわかる。

図 5.22 は  $\text{SrTiO}_3(100)$  面上へエピタキシャル成長した単結晶 BPB 薄膜の臨界電流磁界依存性を示す。磁界のない場合の臨界電流密度は  $2.5 \times 10^5\ \text{A}/\text{cm}^2$  で Pb 等の値と同じ大きさであり、BPB 多結晶薄膜よりも 1～2 桁大きい。

図 5.23 は同じく  $\text{SrTiO}_3(100)$  基板上にエピタキシャル成長した BPB ( $x=0.3$ ) 単結晶薄膜の光透過率および光反射率である。光透過率は多結晶薄膜の場合と比較して顕著な差はみられないが、光反射率に関してはプラズマ波長を約  $0.8\ \mu\text{m}$  において明瞭に観測することができる。

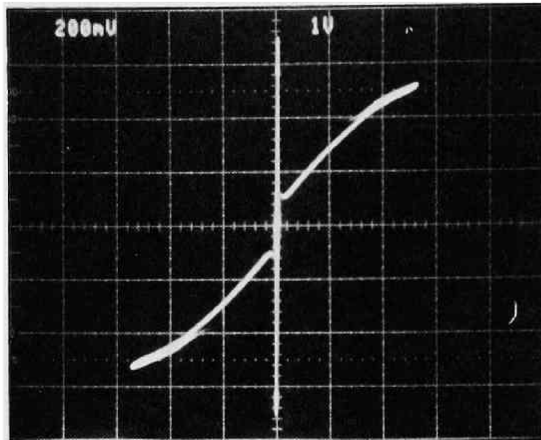


図 5.20  $\text{SrTiO}_3(100)$  面上にエピタキシャル成長したBPB単結晶薄膜の電流電圧特性。  
水平軸 1 V/div  
垂直軸 4 mA/div

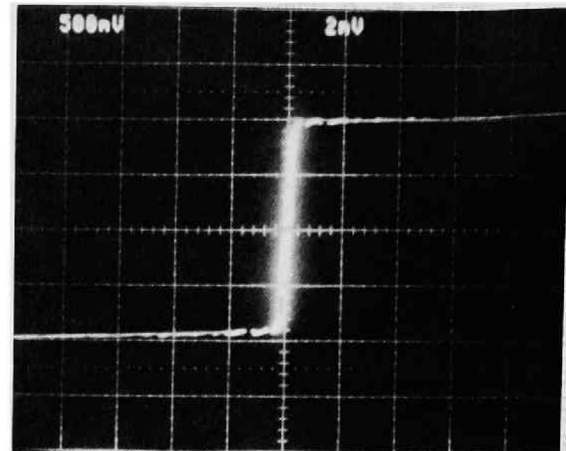


図 5.21 サファイア(0112)面上にエピタキシャル成長したBPB薄膜の電流電圧特性。  
水平軸 2 mV/div  
垂直軸 0.5 mA/div

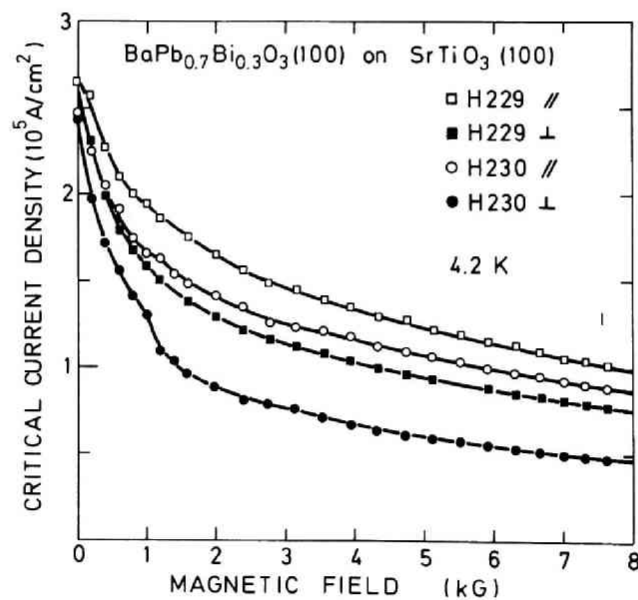


図 5.22  $\text{SrTiO}_3(100)$  面上にエピタキシャル成長したBPB単結晶薄膜の臨界電流磁界依存性。// は磁界を膜面に平行， $\perp$  は膜面に垂直に印加した場合を示す。

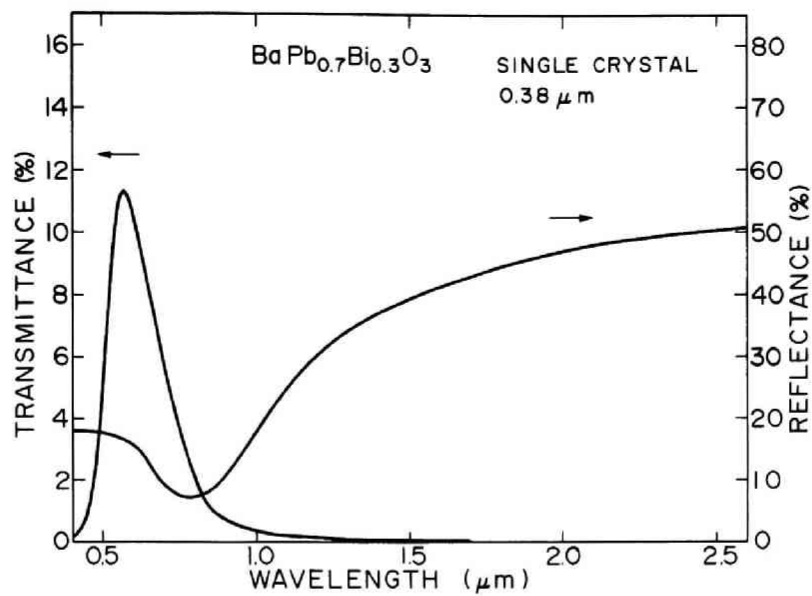


図 5.23 単結晶 BPB 薄膜 ( $x = 0.3$ ) の光透過率および光反射率

## 5.7 考 察

高周波マグネトロンスパッタ法による BPB 薄膜の製作における特徴として薄膜とターゲットとの間の組成ずれが通常スパッタ法に比較して少ないことがあげられる。さらに、薄膜組成のスパッタ条件（特に雰囲気圧力）依存性が少ないこともあげられる。これはマグネトロンスパッタ法では、通常スパッタ法の場合ほど Pb と Bi スパッタ粒子が基板方向に拡散されない傾向があることを反映している。その理由としては以下のことが考えられる。第 3 章の考察でも指摘したように BPB のターゲットからスパッタされた Pb と Bi 粒子は正にイオン化している確率が高い。そのため、スパッタ粒子の運動エネルギーが陰極の負自己バイアスよりも小さい場合には粒子はターゲットに再び引き戻され基板に到達することができない。そのため結果として薄膜に Pb と Bi の欠乏を起こす。一方、マグネトロンスパッタ法では磁界の効果により陽極付近に電子シースが形成されるため陰極部の電圧降下（負自己バイアス）が減少し、その結果スパッタされた Pb と Bi 粒子の基板方向への拡散が容易になる。したがって BPB 薄膜をマグネトロンスパッタ法で製作した場合には Pb と Bi の欠乏量は減少し、その結果として組成のスパッタ条件依存性も弱くなる。

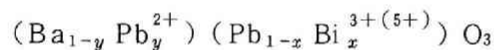
スパッタ雰囲気中の酸素分圧の効果も、通常スパッタ法の場合と同じように認められるが、組成への影響は小さい。これも上記の理由によると考えられる。したがってマグネトロンスパッタ法における酸素分圧の影響は主として BPB 内の酸素欠陥の生成量におよぼされると考え

ることができる。

#### (1) ターゲット組成

組成ずれの少ないマグネトロンスパッタ法においても Pb, Bi 過剰の 1.5 B 30 ターゲットが最適であるということがわかった。その理由の一つとして Bi/(Pb, Bi) 比の変動が考えられる。すなわち、化学量論組成のターゲット (B 25) を用いた場合、Bi/(Pb, Bi) 比はターゲットの値よりも 5～10% 大きくなる傾向があるが、1.5 B 30 ターゲットの場合にはほとんど同じであり、化学量論組成のターゲットよりも優れた結果を与えている。Bi/(Pb, Bi) 比の変動の理由として以下のことが考えられる。高融点のペロブスカイト構造 BPB からの Pb のスパッタイールドは低融点の単なる Pb 酸化物からの Pb のそれよりも一般に小さいと考えられる。1.5 B 30 のターゲットでは Pb と Bi の酸化物が多く含まれているために、Bi/(Pb, Bi) 比はターゲット組成に近くなるが、化学量論組成のターゲットではその効果がないために大きくなったものと考えられる。

マグネトロンスパッタ法で 1.5 B 30 ターゲットを用いた場合、BPB 薄膜の組成は 10～20% Pb が過剰になっている。一方、得られた薄膜はペロブスカイト構造を有し、かつ優れた電気的特性を示す。これは BPB が広い固溶組成範囲を有し、過剰な Pb は



の形で A サイトに固溶しているためと考えられる。第 2 章において指摘したように 10～20% の A サイト置換は超伝導性に大きな変化をもたらさないこと、B サイトイオンの欠乏は化学的不安定と特性劣化をもたらすことを念頭におけば 1.5 B 30 ターゲットを使用することによって安定に BPB 薄膜を得ることが可能となる。さらに、過剰の Pb は薄組成成長における結晶成長のためのフラックスの役割を果たすことが考えられる。事実、BaO-PbO<sub>2</sub> フラックスからの単結晶成長も可能であることが示されている<sup>102,103)</sup>。また、1.5 B 30 ターゲットから得られた BPB 薄膜表面が平坦で結晶粒界間の溝がほとんどないこともこの過剰 Pb の存在に帰すると考えられる。これらの過剰 Pb の効果は Pb を含む酸化物の薄膜結晶成長時に見られる共通の特徴と考えられる<sup>119)</sup>。

#### (2) エピタキシャル成長

通常スパッタ法によるエピタキシャル成長は、試みた範囲では不十分な結果しか得ることができなかった。その主な理由として、堆積速度が小さく、かつ得られた薄膜の結晶品質が十分ではなかったことがあげられる。すなわち、エピタキシャル成長のために基板温度が 600℃ 以上に高くなると、基板に付着した Pb と Bi が再蒸発するため、堆積速度が小さい場

合には付着と再蒸発がアンバランスになり薄膜の結晶品質が低下するとともに、エピタキシャル効果が弱まったためであると考えることができる。通常スパッタ法におけるこの欠点はマグネトロンスパッタ法によって克服することができ、結果的にBPBのエピタキシャル成長を可能にしたと考えられる。

以上の事実に加えて、BPB単結晶薄膜のエピタキシャル成長を可能にした重要な要因として同じ結晶構造の基板と（Pb, Bi）過剰ターゲットがあげられる。特に後者はエピタキシャル成長の過程において、薄膜表面に極めて薄いPbとBiの酸化物の溶融層形成を可能とし、前述のフラックス効果により単結晶成長を容易にしたものと考えられる。

## 5.8 ま と め

高周波マグネトロンスパッタ法による $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 酸化物超伝導薄膜の製作および得られた薄膜の性質に関して以下の結果を明らかにした。

- (1) 高周波マグネトロンスパッタ法によるBPB薄膜の製作では薄膜とターゲットの組成ずれが通常スパッタ法に比較して小さく、薄膜中のPbとBiの欠乏量も少ない。したがって組成比のスパッタ条件依存性は弱くなり広いスパッタ条件の範囲で再現性良くBPB超伝導薄膜を得ることができる。
- (2) 高周波マグネトロンスパッタ法においても1.5B30ターゲットを用いることにより、結晶性、表面平坦性、および超伝導特性のすぐれたBPB薄膜を得ることができる。通常スパッタ法で得られた薄膜に比較して、臨界電流が3～4倍増加するが、最適熱処理温度は600℃で約50℃高い。超伝導転移温度、抵抗率、光学的性質等に関しては製法に依存する変化は特に観察されなかった。
- (3) 高周波マグネトロンスパッタ法によるBPB薄膜の製作において基板温度を600℃以上にするにより、エピタキシャル成長が可能である。エピタキシャル成長はサファイア（01 $\bar{1}$ 2）面基板、 $\text{SrTiO}_3$ 基板、スピネル基板において可能であった。特に $\text{SrTiO}_3$ （100）基板では基板温度約700℃以上において単結晶薄膜を得ることができた。
- (4) エピタキシャル成長したBPB薄膜では熱処理を施さなくとも超伝導を示し、特に $\text{SrTiO}_3$ 基板の場合には $T_c$ は10Kに達した。また抵抗率も多結晶薄膜や磁器に比較して1～2桁小さい値を示した。
- (5) 単結晶薄膜の臨界電流は $2.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ で多結晶の場合より1桁以上大きい。

## 第 6 章 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 酸化物超伝導体の電気伝導機構

### 6.1 はじめに

BPB の電気伝導機構に関して, Sleight ら<sup>45)</sup> は簡単なバンドモデルから, Mattheiss と Hamann<sup>65-67)</sup> は LAPW 法によるバンド計算結果から, そして, Rice と Sneddon<sup>77)</sup> はバイポロンという観点から説明を試みている。Sleight らの解釈は,  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  において Bi 量  $x$  の増加とともに Pb 6s と O 2p バンドの重なりが減少し,  $x > 0.35$  で半導体になるというもので,  $x = 1$  の  $\text{BaBiO}_3$  では  $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$  のように Bi イオンが 3 価と 5 価に分かれ超格子構造をとるようになるという Cox と Sleight<sup>57, 58)</sup> の X 線回折および中性子線回折の結果を根拠にしている。Mattheiss と Hamann は遍歴電子 (itinerant electron) の描像に立って LAPW 法によるバンド計算の結果, フェルミレベルは Pb 6s と O 2p の 10 本の混成バンド中にあり, 状態密度が非常に小さいことを裏付けた。また, Bi 量が増加すると半導体的性質を帯びることに関しては  $\text{BiO}_6$  八面体の交互の膨張・収縮を起こすブリージングモード (breathing mode) フォノンによる大きな変形ポテンシャルを与えるためであるとした。このモードは  $x$  とともに大きくなり  $x = 1$  近傍では静的変形を誘起し, 超格子構造を形成するという解釈を与えた。

一方, Rice と Sneddon は, BPB では電子フォノン相互作用が極端に強いことに着目し, 局在電子描像による解釈を試みた。電子フォノン相互作用が強い場合には電子はポラロンを形成し局在するが, 特に強い場合には一つのサイトに二つの電子が局在し得ることを Anderson が指摘している<sup>135)</sup>。この二電子局在はバイポロンと呼ばれるが, 一つのサイトへの二電子局在 (on-site pairing) は特に Anderson 型のバイポロンと呼ばれる。Rice と Sneddon は  $\text{BaBiO}_3$  では  $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$  となり  $\text{Bi}^{3+}$  が二電子局在に対応するバイポロンであるとし, かつ, バイポロンが周期構造をとる方が系として安定であることを証明した。さらに, Bi を Pb で置換した場合, このバイポロンの周期構造が薄められ, Pb が 65% になった時に秩序・非秩序転移が起こり, Pb が 65% 以上で金属電気伝導を示すようになり, かつ超伝導も同時に示すようになると解釈した。

Rice と Sneddon のバイポロンの副格子を直接確認することを目的として Wertheim ら<sup>79)</sup> は BPB の XPS を測定したが,  $\text{Bi}^{3+}$  と  $\text{Bi}^{5+}$  を確認することはできず, 結果はむしろすべて

のBiが $\text{Bi}^{4+}$ の電子配位をとることを示唆するものであった。Balzarottiら<sup>136)</sup>はBPBのEXAFS測定を行い、Ba-O原子間距離が二種類存在することを確認し、 $\text{Bi}^{3+}$ と $\text{Bi}^{5+}$ が存在することを支持した。しかし、直接Biの電子状態を確認したことにはならず、傍証の範囲にとどまっている。

以上述べたように、BPBの電気伝導に関しては十分に解明されたとは言い難い。特に、 $x = 0.3$ 近傍における金属半導体転移と、 $x < 0.3$ の超伝導を示す組成における局在への前駆現象に関しては以上の解釈では不十分である。これらの解明が十分進展しなかったことの理由として、良質な単結晶が得られなかったために、精度の良い実験データが得られなかったことがあげられる。本研究では第5章で述べた単結晶薄膜を用いてホール係数を測定し、電気伝導機構の一端を解明することを試みた。

従来のBPBに関する報告には酸素欠陥が電気伝導に果たす役割について触れたものはない。ところが、第3章以降に述べたように、BPBの電気伝導には酸素が極めて重要な役割を果たすことがわかった。また、スパッタ法ではスパッタ条件の雰囲気圧力を変えることにより、BPB単結晶薄膜中の酸素欠陥濃度を変えることが可能であり、本研究で得られた試料を用いることにより、BPBの電気伝導におよぼす酸素欠陥の効果を推測することができる。

本章では、スパッタ条件を変えることによって得られた種々の酸素欠陥濃度のBPB単結晶薄膜において、抵抗率とホール係数の4.2～300 Kの温度範囲における温度依存性を測定することにより、BPBにおける電子局在と酸素欠陥の関係を明らかにした。この結果に基づいて、BPBの電気伝導機構を考察し、BPBの $x > 0.35$ における超伝導出現の可能性について考察する。

## 6.2 実験方法

測定試料は、高周波マグネトロンスパッタ法により $\text{SrTiO}_3$ (100)基板上に700～720℃の基板温度でエピタキシャル成長した $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$ 単結晶薄膜(5.6節参照)である<sup>132)</sup>。スパッタ条件は、スパッタ雰囲気がAr-50% $\text{O}_2$ 混合ガス、雰囲気圧力が0.06～0.1 Torr、そして高周波印加電圧が1.4～1.6 kVである。ここで重要なことは、スパッタ条件を変化させると、それに伴ってBPB薄膜中の酸素欠陥量も変化することである。これから逆に、スパッタ条件を適当に変えることによりBPB中の酸素欠陥量をある程度制御することが可能である。この制御に最も支配的な要因はスパッタ中の酸素分圧である。高周波印加電圧の増加に関しては、一定圧力のもとでは、堆積速度が速くなるほど、酸素欠陥が多く入るという点での副次的



な効果を有する。本実験に用いた試料では、電気的性質以外の、例えば格子定数や組成に関しては酸素欠陥濃度に依存した系統的な変化はみられなかった。膜厚は260～430 nmであった。

電極は銀ペーストを400℃に約30分間加熱して形成した。この昇温では5.6節において述べたように、熱処理による酸素欠陥の回復はほとんど無視することができる。ホール測定用の試料はフォトリソグラフにより図6.1の形状に加工したものをを用いた。磁界は約8 KOe, 印加電流は1～5mAの範囲であった。実験使用した試料はすべて超伝導を示し、 $T_c$ は5～10 kであった。表6.1にBPB単結晶薄膜試料の抵抗率(室温)、 $T_c$ 、および $\Delta T_c$ をそれぞれのスパッタ条件とともにまとめた。表において、スパッタ条件との対応により、試料Aから試料Eの順に酸素欠陥濃度が低くなっていると考えられる。すなわち、印加高周波電圧が高くなるほど、そしてスパッタ雰囲気圧力が減少するほど抵抗率が増加し、 $T_c$ が低くなり、かつ $\Delta T_c$ が大きくなる傾向を示しており、これらの変化はBPB中の酸素欠陥濃度に強く依存していると考えられる。BPB単結晶薄膜のキャリア濃度はホール係数 $R_H$ から $n = 1/eR_H$ であるとして計算した。

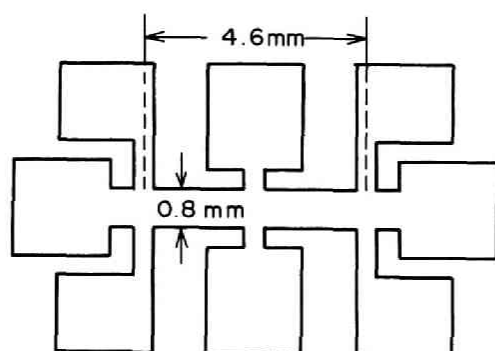


図6.1 抵抗率およびホール係数測定用試料の形状

表6.1 BPB単結晶薄膜試料の $\rho$ (300 K)、 $T_c$ 、 $\Delta T_c$ およびそれらの製作条件。

AからEの順で酸素欠陥濃度が少なくなっていると考えられる。

$T_{c \text{ onset}}$  は抵抗率が最大値より1%減少する温度、また $\Delta T_c$ は

抵抗率が99%から0%まで変化する温度幅として示した。

試料	$\rho$ (300 K) ( $\Omega\text{cm}$ )	$T_c$ (開始点) (K)	$\Delta T_c$ (K)	高周波印加電圧 (kV)	雰囲気圧力 (Torr)
A	$1.09 \times 10^{-3}$	7.5	2.5	1.6	0.06
B	$1.10 \times 10^{-3}$	9.0	1.1	1.6	0.08
C	$1.07 \times 10^{-3}$	9.7	1.5	1.4	0.08
D	$9.43 \times 10^{-4}$	10.2	0.8	1.6	0.1
E	$8.84 \times 10^{-4}$	10.5	0.5	1.4	0.1

### 6.3 BaPb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> の抵抗率およびホール係数

BPB単結晶薄膜の抵抗率  $\rho(T)$  の温度依存性を図 6.2 に示す。図で、酸素欠陥濃度が増加するにつれて (E から A へ), 抵抗率の温度係数が著しく変化するのがわかる。図 6.2 における  $\rho(T)$  のふるまいは活性化形の温度依存性では説明できない。また, バリアブルレンジホッピング伝導<sup>137)</sup> の  $\exp(-A/T^{1/4})$  にも一致せず, 弱局在領域における 3 次元の場合の理論<sup>138)</sup> である  $T^{1/2}$  にも一致しない。ただし, これは比較的広い温度範囲を考慮した場合であり, 狭い温度範囲に限れば,  $\rho(T)$  は, 高温領域では活性化形のふるまいを示し, 一方低温側では  $\exp(A/T^{1/4})$  形のバリアブルレンジホッピング伝導に近いふるまいを示す傾向がみられる。しかしながら, A から E へと酸素欠陥濃度が減少してゆくと, この傾向は弱くなる。 $\rho(T)$  のこのふるまいを十分に説明するには, さらに複雑な電子局在を考慮する必要がある。

図 6.3 は BPB 単結晶薄膜のホール移動度である。酸素欠陥濃度が増加するにつれて, ホール移動度は減少し, かつその温度係数が負から正へ転じる。これは, 酸素欠陥濃度が増加するとイオン性不純物による散乱が, フォノンによる散乱よりも支配的になると解釈することがで

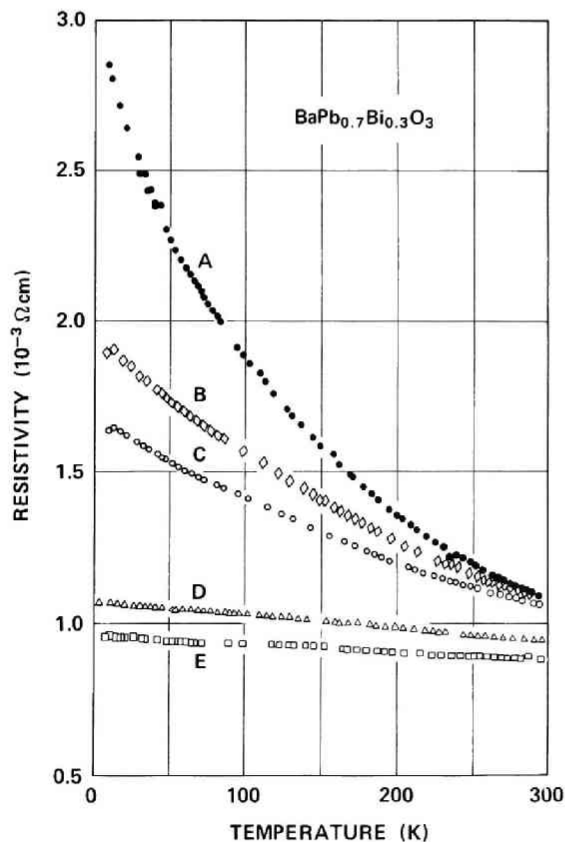


図 6.2 BPB 単結晶薄膜の抵抗率温度依存性

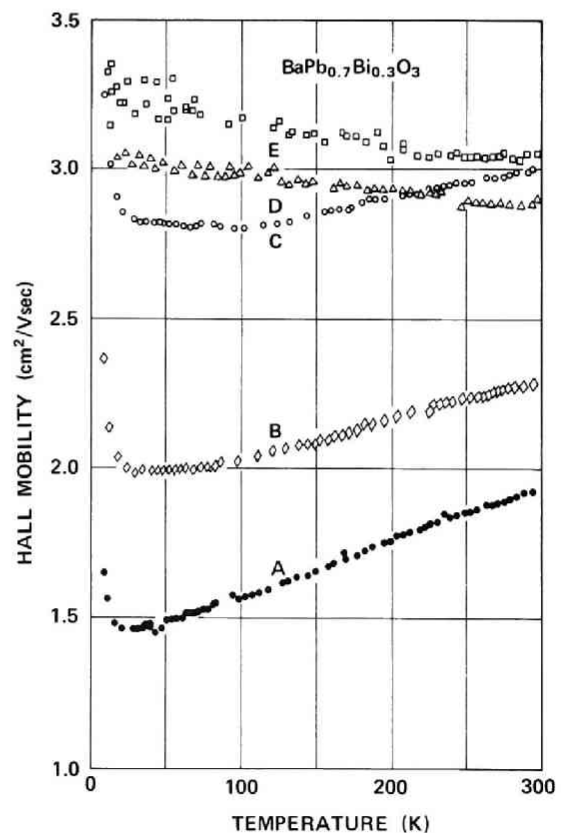


図 6.3 BPB 単結晶薄膜のホール移動度の温度依存性

きる。ここで、散乱中心であるイオン性不純物としてはBiイオンにバイポロンを形成した $\text{Bi}^{3+}$ であると考えることができる。また、酸素欠陥濃度が増加すると、例えばAでは、ホール移動度は $2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以下となる。この値は、酸素欠陥の多いBPBにおいては電気伝導を局在抽象からみて良いことを示唆している。

図6.4にBPB単結晶薄膜のキャリア濃度 $n(T)$ の温度依存性を示す。キャリア濃度はホール係数 $R_H$ から $n = 1/eR_H$ であるとして計算した。図から、酸素欠陥濃度が増加するとともに、キャリア濃度は低温で減少する割合が大きくなる。すなわち、酸素欠陥は強い電子局在を引起すことがこれからわかる。さらに、抵抗率の温度依存性は主としてキャリア濃度の温度依存性によっていることもわかる。また、試料AとBにおいては、酸素欠陥濃度の少ないDとEに比較して、低温ではキャリア濃度が少ないのに対し、高温側では逆に上回っているのが注目される。これは、酸素欠陥が生成すると、 $\text{Bi}^{3+}$ のバイポロンが形成されるため、6s電子全体の数が増加したことを示している。

以上のような実験事実を説明するために次の簡単なモデルを考える。BPBは半金属であり、半金属中での電子局在ということを念頭におくと、キャリアは次の二種類に分けて考えること

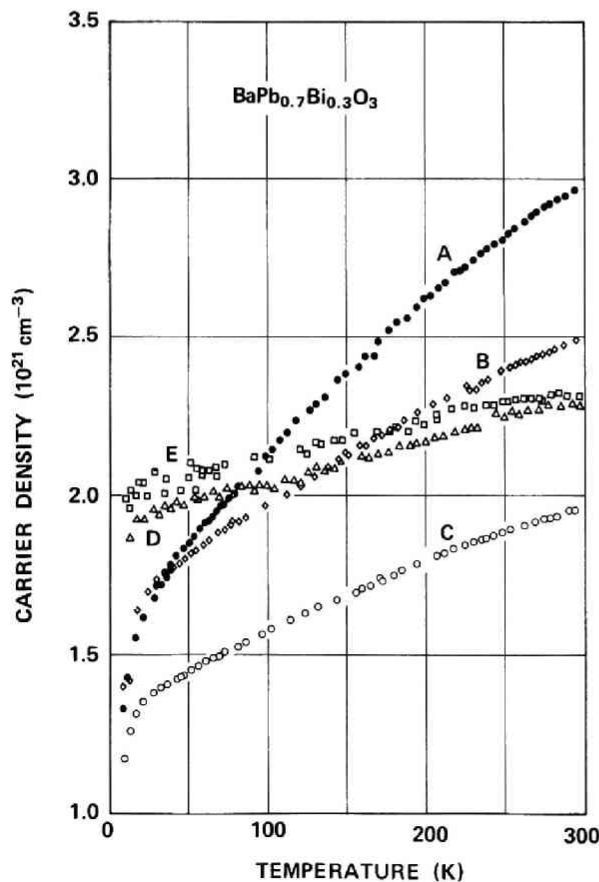


図 6.4 BPB 単結晶薄膜のキャリア濃度の温度依存性

ができる。一つは低温においても局在しない自由なキャリアであり、もう一つは低温において局在しバイポラロンを形成するキャリアである。これからキャリア濃度  $n(T)$  は

$$n(T) = n_0 + n_1 \exp(-E/kT) \quad (6.1)$$

と表わすことができる。ここで  $n_0$  はバイポラロンの形成に寄与しないキャリア濃度、 $n_1$  は局在中心濃度、そして  $E$  は局在中心における電子の束縛エネルギーである。図 6.5 は、図 6.3 のキャリア濃度の測定結果を用いて  $\log n - 1000/T$  の関係をプロットしたものである。実線は (6.1) 式が実験値に適合するように  $n_0$ 、 $n_1$  および  $E$  を選んで計算した結果で、計算に使用した  $n_0$ 、 $n_1$  および  $E$  は図 6.5 に示した。(6.1) 式と実験値は良く一致し、このことは上の簡単なモデルによって BPB のキャリア局在の機構が良く説明できることを意味している。また、局在中心の濃度  $n_1$  は酸素欠陥濃度の増加に対応して (E から A へ) 増加している。一方、 $n_0$  の変化は  $n_1$  の変化に比較すれば小さい。このことから、局在してバイポラロンを形成する電子数は全体の電子の一部であり、その量は酸素欠陥濃度とともに増加すると結論することができる。このとき 自由なキャリアの濃度  $n_0$  は約  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、局在中心濃度は酸素欠陥濃度に依存して  $0.57 \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、そして束縛エネルギーは約 18 meV であることがわかった。

以上のような状況においては、(6.1) 式から  $n(T)$  は 0 K においても有限値をとり、抵抗

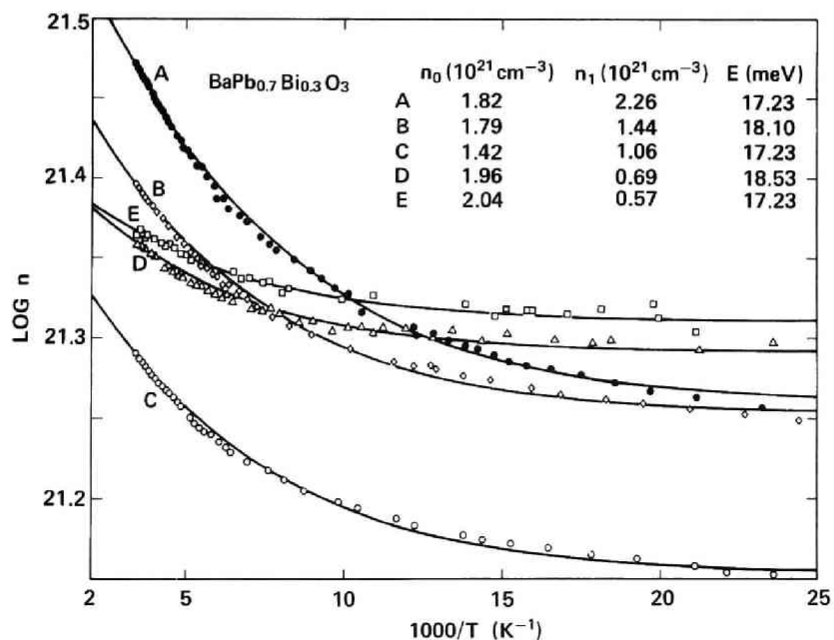


図 6.5  $n(T) - 1000/T$  のプロット。図 6.4 のデータを再プロットしたもの。

値も有限の値にとどまることが予想される。しかしながら、実際にはそうはならず、磁界を加えて超伝導を破った状態では抵抗率は無限大になってしまう<sup>63)</sup>。これは、以上述べたキャリア局在のモデルに立って次のように説明することができる。すなわち、比較的高い温度(約 50 K 以上)において電子はほとんど局在し、局在中心(すなわち  $\text{Bi}^{3+}$  バイボラロン)はイオン化する。そのため BPB 中に強い不規則なポテンシャル場が形成され、これによりさらに低温においてアンダーソン局在が引き起こされるものと考えられる。したがって、酸素欠陥が多いほど、(これからまた Bi 量が多いほど)電子局在は強くなる。このことは実験結果に示された通りである。このモデルから BPB のバンド構造を推測すると次のようになる。すなわち、BPB の伝導帯の底付近は局在準位によって構成されており、移動度端 (mobility edge) は(酸素欠陥濃度の大小に依存して)フェルミレベルのわずかに上かあるいは下に位置しているものと考えられる。移動度端は酸素欠陥等の局在準位が増えることによって下に移動し、フェルミレベルは Bi 量が増加し、電子濃度が大きくなることによって上に移動する。

#### 6.4 考 察

最初に、自由なキャリアおよび局在するキャリアを両方含めたキャリアの起源を考える。BPB に Bi が含まれない場合(すなわち  $\text{BaPbO}_3$  で  $x=0$ )、キャリアは重なったバンドにおける Pb 6s 電子であり、キャリア濃度は  $x=0.3$  の場合に比較して約 1 桁小さい ( $3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )。一方、 $x=0.3$  の場合のキャリアは Thanh ら<sup>63)</sup>によって報告されているようにほとんどが Bi 6s 電子であると考えてよい。これは、 $x=0.3$  キャリア濃度  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  が BPB 中の Bi 原子濃度に対応し、かつ Bi 濃度とキャリア濃度がほぼ比例する<sup>63)</sup>ことから裏付けられる。このように BPB のキャリア濃度は Bi 濃度  $x$  に比例して増加する。

一方、Bi の安定なイオンは  $\text{Bi}^{3+}$  であるため、Bi 濃度が増加すると共に BPB 中の  $\text{Bi}^{3+}$  イオンの濃度が増加し、これに伴って酸素欠陥濃度も増加する傾向を有する。すなわち、Bi 濃度が増加するとキャリア濃度も増加するが、酸素欠陥濃度も Bi 濃度を上限として増加する傾向が強くなるといえる。したがって  $x > 0.3$  になると酸素欠陥による電子の局在が強くなり、移動度端エネルギーがフェルミエネルギーよりも大きくなり、BPB は半導体になると考えられる。BPB の  $x=0.3$  近傍で観察される金属半導体転移は以上の機構によって説明することができる。

次に  $\text{BaBiO}_3$  ( $x=1$ ) における酸素欠陥について考察する。上にも述べたように、BPB 中の酸素欠陥は、電荷中和効果により Bi 濃度が大きくなると不可避免的に導入される。特別な

場合として  $x=1$  の時には  $\text{BaBiO}_{3-\delta}$  で最高  $\delta=0.5$  まで酸素欠陥の導入が可能である。その場合のペロブスカイト形結晶構造を図 6.6 に示す。図 6.6 では酸素欠陥が周期的に位置しており、そのため基本単位格子は図 6.7 のように、斜方晶系ペロブスカイト構造と同じになり、配位数  $Z=4$  となる。原子空孔がこのように周期的に配列している例としては  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  などがある。特に後者においてはバイポロン伝導が観測されており<sup>139)</sup> BPB の場合と類似している。図 6.6 の結晶構造の場合、酸素イオンの位置に二つの等価でないサイトが存在する。一つは酸素欠陥による八面体の中心であり、他の一つは二つの最近接酸素欠陥の中点である。その結果、酸素欠陥の副格子により酸素のコア電子エネルギーは二種存在し、かつそれに伴って酸素とビスマスイオンの距離も二種類存在することを示すことができる。このことは BPB の EXAFS 実験で観測されており<sup>134)</sup>、 $\text{BaBiO}_3$  における Bi イオンの二価性の傍証とされていたが、上述したようにむしろ酸素欠陥の周期的配列によって説明することができる。

最後に、BPB 超伝導と酸素欠陥の関係について述べる。BPB の超伝導は極めて強い電子格子相互作用に負っていると考えられる。そのため、キャリア濃度が通常の金属よりも 1 桁以上小さいにもかかわらず  $T_c=13\text{ K}$  が得られている。 $T_c$  はフェルミレベルの状態密度が大きくなれば、すなわちキャリア濃度が増加すれば一般に高くなるので、BPB のキャリア濃度を増加すればさらに高い  $T_c$  が得られるはずである。Bi 濃度を増加すれば BPB のキャリア濃度

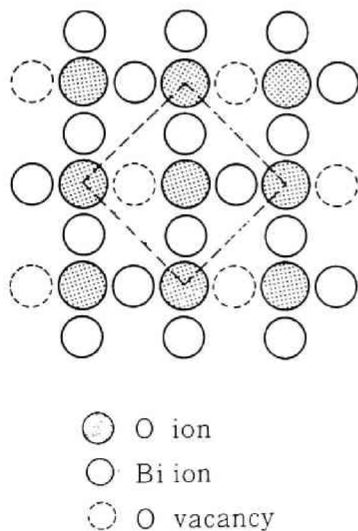


図 6.6  $\text{BaBiO}_{3-\delta}$  ( $\delta=0.5$ ) において、酸素欠陥が周期的に配列している場合のペロブスカイト構造の原子配列。

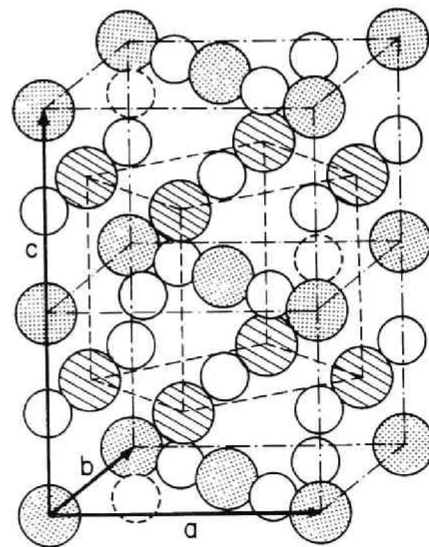


図 6.7 酸素欠陥が周期的に配列している場合の  $\text{BaBiO}_{3-\delta}$  ( $\delta=0.5$ ) の基本単位格子

は増加するが、本章で述べたようにそれは酸素欠陥の増加を伴うため強い電子局在を引起こし逆にBPBは半導体に転じてしまう。しかしながらこの酸素欠陥を何らかの方法により除けば高  $T_c$  化は可能である。しかも、 $x=1$  近傍においてはかなり高い  $T_c$  が期待できる。このような例として、 $\text{La}^{3+}$  で  $\text{Ba}^{2+}$  を置換した  $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_3$  があげられる。 $\text{BaPb}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_3$  は半導体であり超伝導を示さないが、 $\text{La}$  で置換することにより  $T_c = 10\text{ K}$  が得られている<sup>140)</sup>。これは電荷補償効果により酸素欠陥を減少させた効果である。また、BPB 薄膜に酸素をイオン注入して、 $T_c$  が上昇することも観測されている<sup>141)</sup>。これは直接酸素欠陥を減少させた効果の例である。

## 6.5 ま と め

BPB の単結晶薄膜の抵抗率およびホール係数を 4.2 K から 300 K の範囲にわたって測定することにより以下の結論を得た。

- (1) BPB 中の酸素欠陥は Bi イオンへの強い電子局在を引起こす。このことは BPB で提案されているバイポラロンの説を傍証するものである。
- (2) 局在中心の濃度は  $x = 0.3$  の場合、酸素欠陥濃度に依存し  $0.5 \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  まで変化し、局在中心の束縛エネルギーは約 18 meV である。
- (3) 酸素欠陥濃度の増加とともに局在中心が増加し、その増加とともに BPB の  $T_c$  は低下し、ついには半導体に転じる。BPB の  $x = 0.3$  近傍の金属・半導体転移および超伝導消滅はこの機構によって説明することができる。

## 第7章 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の粒界ジョセフソン接合

### 7.1 はじめに

BPB はキャリア濃度が通常の金属に比較して1桁以上小さい半金属の超伝導体で、 $T_c$  の最も高くなる  $x = 0.3$  においてもキャリア濃度  $n$  が  $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以下の低キャリア濃度超伝導体である。したがってBPBの性質には半導体的な側面からの取組みが必要となる場合がある。光学的性質や表面障壁等はその部類に入る。

一般に、いかなる物質においても表面準位に基づく表面障壁が存在する。その表面障壁の厚さはキャリア濃度に依存し、半導体では数  $1000 \text{ \AA}$  であり、熱的に障壁を越えた電子が輸送に寄与する。一方、金属では障壁の幅は数  $\text{\AA}$  であり、電子に対する影響は小さくわずかに散乱を与えるのみである。ところが、BPBのような半金属では、半導体と金属の中間の場合に相当し、障壁の幅は数  $10 \text{ \AA}$  になり、電子はトンネル効果により障壁を通過して輸送に寄与する。したがって多結晶体の場合、結晶粒間はトンネル接合によって結合されていることになる。

このような粒界の性質を有する物質が同時に超伝導体であれば、低温で超伝導状態になった時にこの粒界トンネル障壁層はジョセフソン接合の役割を果たす。したがって粒界はいたる所すべてジョセフソン接合となる。このような性質を示す物質はいまのところBPBを除いて発見されていない。しかし、適当な高さの表面障壁を有する低キャリア濃度超伝導体では必ず観察されるはずである。

現実にBPBにおいてこの粒界ジョセフソン接合の特性を観察するためには、BPBの薄膜化が決め手になっている。その理由は接合面積が大きい場合にはジョセフソン接合の電流電圧特性 ( $I-V$  特性) のヒステリシスが浅くなり、いわゆるジョセフソン接合の

典型的な  $I-V$  特性は観測されないからである。一般にジョセフソン接合  $I-V$  特性のヒステリシスの深さを表現するために次の McCumber の  $\beta_c$  パラメータが用いられる。<sup>142)</sup>

$$\beta_c = \frac{2e}{\hbar} I_0 R^2 C \quad (7.1)$$

ここで  $I_0$  は接合の最大ジョセフソン電流、 $R$ 、 $C$  は接合の抵抗および容量である。 $\beta_c \gg 1$  の時にはヒステリシスが深く、 $\beta_c \ll 1$  の時にヒステリシスが消失する。接合の面積を  $S$  とすると、



$R^{-1}$ ,  $C$  および  $I_0$  は  $S$  に比例し,  $\beta_c$  は面積に依存せず一定値をとる。ところが直流のジョセフソン電流は接合の周囲から次のジョセフソン侵入距離  $\lambda_J$

$$\lambda_J = \left( \frac{\hbar c^2}{8 \pi e d J_1} \right)^{1/2} \quad (7.2)$$

の部分にしか流れない。ここで,  $c$  は光速,  $J_1$  はジョセフソン電流密度,  $d = t + 2\lambda_L$  で  $t$  は障壁層の厚さ,  $\lambda_L$  は London の侵入距離である。 $\lambda_J$  は通常  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の値を有する。したがって  $S$  が非常に大きい場合, 近似的に  $I_0$  は  $\sqrt{S}$  に比例し  $\beta_c$  は  $1/\sqrt{S}$  に比例するようになるため, たとえばバルク多結晶のような場合には  $\beta_c \ll 1$  となりヒステリシスのあるトンネル形ジョセフソン接合の特性を観測することができない。BPB の超伝導薄膜を得るに至ってはじめて観測が可能になったのである。

超伝導金属を蒸着する際にわずかに酸素雰囲気を導入して金属微結晶粒の表面に適当な酸化膜を形成することによりジョセフソン接合で結合された granular film の研究もある。たとえば Pb, In, Al などがこの場合使用されるが,<sup>143, 144)</sup> その特性を制御するのは非常に微妙で均一な薄膜を得ることは非常に困難であり, トンネル接合特性を得ることは容易ではない。一方, BPB の粒界ジョセフソン接合は BPB 物質固有の性質に基づくものであるため全ての粒界で特性が同じであり薄膜のいたるところで均一性が保たれている。また, Pb, In 等によるジョセフソン接合は酸化, 湿度や熱サイクルに対し耐性が悪いが, BPB はもともと酸化物であるためこれらに対し耐性が良く, したがって応用性にも優れている。

本章では BPB の粒界ジョセフソン接合に関して, まず BPB の粒界の性質を明らかにし, 次に粒界ジョセフソン接合の種々の特性についての結果を述べる。これらの結果を説明するために, 放物形のポテンシャルバリアのモデルを導入して解析を行い, その成因と組成依存性について定性的に明らかにする。

## 7.2 実験方法

本章で述べる BPB 多結晶薄膜は第 3 章または第 5 章で述べた高周波通常スパッタ法または高周波マグネトロンスパッタ法で得られた薄膜に,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  雰囲気中で  $550^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ , 12 時間の熱処理を施したものである。膜厚は  $3200 \text{ \AA}$  で,  $x = 0.20, 0.25$  および  $0.3$  の組成の BPB 膜を対象に実験した。それぞれの組成の BPB 薄膜を得るためのターゲットとして  $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)_{1.5}\text{O}_4$  の組成のターゲットを用いた。 $x$  が  $0.2$  と  $0.25$  の BPB 薄膜の熱処理温度は  $600^\circ\text{C}$  に設定した。その理由は  $550^\circ\text{C}$  の熱処理温度では,  $T_c$  が低くなる傾向があり,  $x = 0.2$  の場合

にはそれが特に著しいためである。

BPB 多結晶薄膜の粒径はSEM観察から平均約  $2000 \text{ \AA}$  であり、組成  $x$  によらず比較的一定で、試料間のバラツキも小さい。この様子は図 5.7 (b)に見ることができる。粒界ジョセフソン接合の成因として粒界に析出物が生成することの可能性があるが、これを否定するものとして図 7.1 に倍率  $3.2 \times 10^5$  倍でとった BPB 多結晶薄膜粒界の透過電子顕微鏡写真を示す。この写真は原子が結晶粒界まで格子を組んで配列しているところを写し出しており、かつ粒界には析出物が存在しないことを示している。このように BPB の粒界ジョセフソン接合は粒界が存在することにより必ず存在するものである。このような粒界ジョセフソン接合 (Boundary Josephson Junction) を以後 BJJ と呼ぶことにする。

BPB 薄膜の  $I-V$  特性を観察するために、通常のフォトリソグラフ技術により測定用試料を得た。レジストには AZ-1350 J を用い、BPB 薄膜のエッチャントとして  $\text{HClO}_4-25\%$   $\text{HCl}-0.5\%$  の水溶液を使用した。試料の典型的な幅は 10, 20, 50  $\mu\text{m}$  である。電極は BPB 薄膜表面に金蒸着膜をリフトオフ法により形成した。パターン形成後、サファイア基板を 6 mm 角のチップにカットし DIP セラミックパッケージにマウントして測定試料とした。

表 7.1 に本章で測定した BPB 薄膜の諸性質をまとめた。また、図 7.2 には BPB 薄膜をパターンニングして得られた試料の顕微鏡写真を示す。

表 7.1 BPB 薄膜 ( $x = 0.2, 0.25, 0.3$ ) の諸性質。抵抗率  $\rho$ ,  $T_c$  最大ジョセフソン電流  $I_{J\max}$  等には試料間に差がある。( ) 中の数値はその変化の幅を示す。  
 $\Delta T_c$  は抵抗値の 0-90% の転移に対応する。

	$x = 0.2$	$x = 0.25$	$x = 0.3$
$\rho$ (300 K) ( $\Omega\text{cm}$ )	$2.1 \times 10^{-3}$ ( $1-4$ ) $\times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$ ( $2-6$ ) $\times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$ ( $0.5-2$ ) $\times 10^{-2}$
$T_c$ (K)	4.4 (3-5)	7.2 (6-8)	9.7 (7-10)
$\Delta T_c$ (K)	0.4	0.5	0.5
$I_{J\max}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$2.5 \times 10^3$ ( $1-5$ ) $\times 10^3$	$1.8 \times 10^3$ ( $1-20$ ) $\times 10^3$	$3.6 \times 10^2$ ( $3-25$ ) $\times 10^2$
格子定数 ( $\text{\AA}$ )	4.27	4.28	4.29
平均粒径 ( $\text{\AA}$ )	2000-3000	2000-3000	2000-3000
膜 厚 ( $\text{\AA}$ )	3200	3200	3200

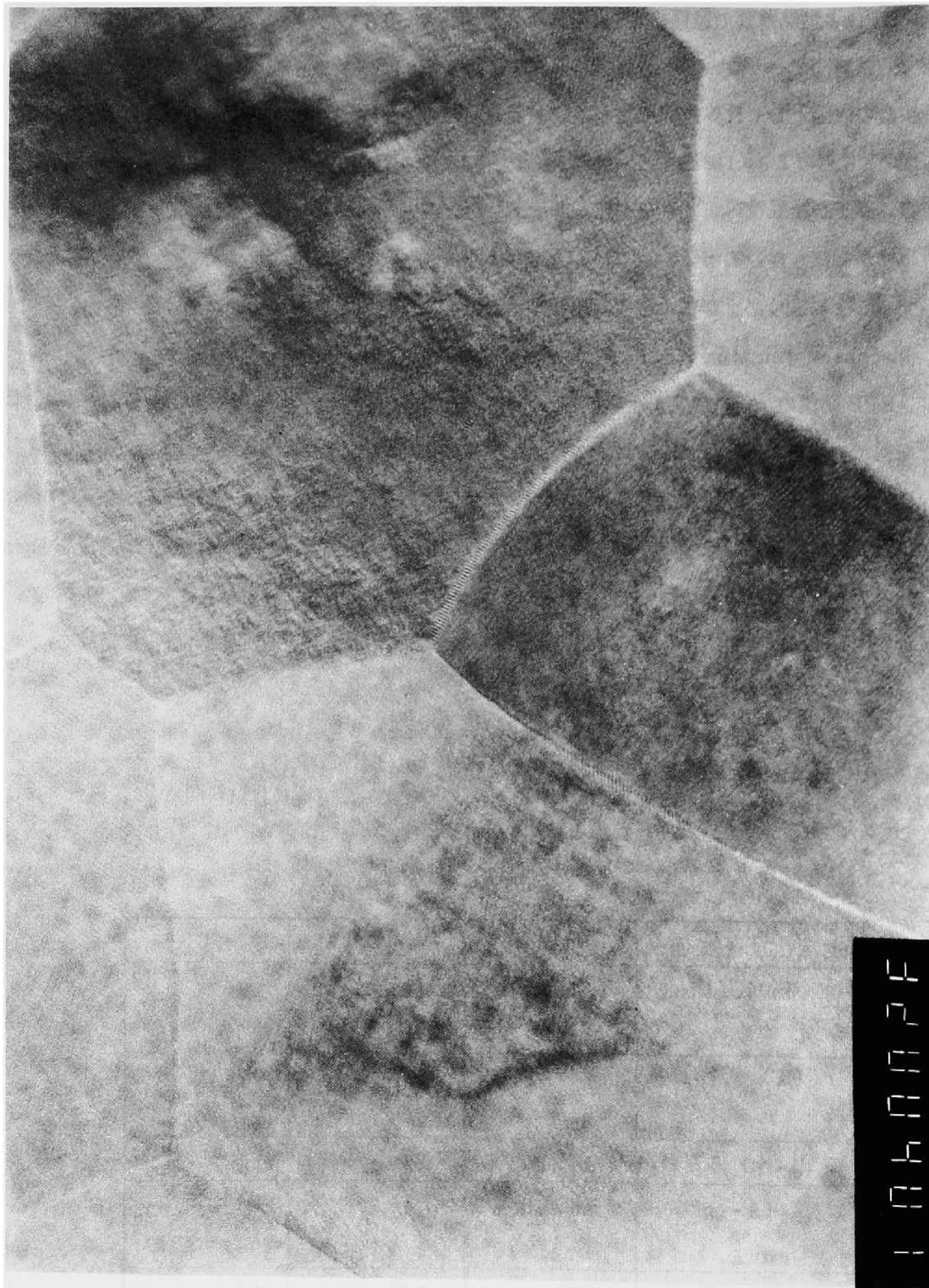


図 7.1 BPB 多結晶薄膜粒界の透過電子顕微鏡写真<sup>170)</sup>  
( $\times 320000$ )

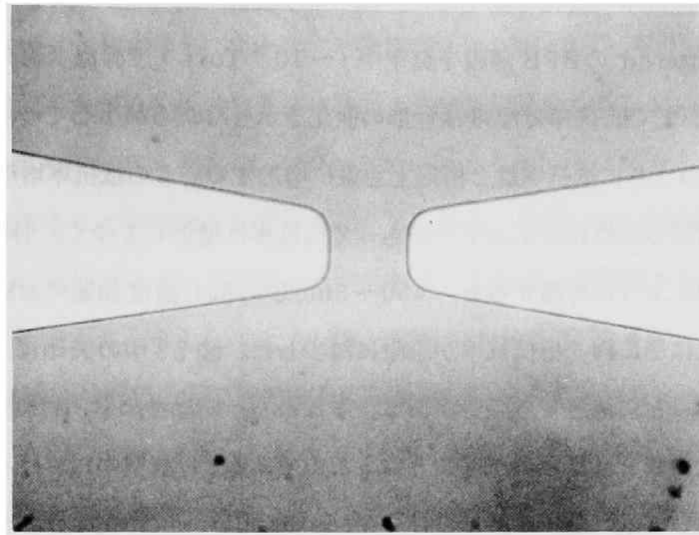


図 7.2 BPB 薄膜  $I-V$  特性測定のための  
パターン 倍率 200 倍  
パターン幅  $50\ \mu\text{m}$

### 7.3 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜粒界の性質

粒界では粒内に比較して化学ポテンシャルが変化するため、いかなる物質においても必ず大なり小なり粒界ポテンシャル障壁が存在する。<sup>146)</sup> このポテンシャル障壁の高さは近似的に粒内と粒界の化学ポテンシャルの差に対応し、主として表面準位とその密度で決まる。一方、ポテンシャル障壁の厚さはキャリア濃度によって支配的に決定される。縮退半導体かあるいはBPBのような半金属においては、この障壁の厚さはジョセフソン接合に好適な  $10\ \text{\AA}$  程度になる。したがって低キャリア濃度超伝導体では粒界ジョセフソン接合が形成されるわけであるが、その特性を議論する前にまずBPBの粒界の性質をここで明らかにしておく。

#### 7.3.1 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 粒界ポテンシャル障壁の成因と酸素の効果

BPBの粒界ポテンシャルの障壁の高さと幅は、Biの組成 $x$ と試料製作または熱処理時に経験した酸素雰囲気圧力の大きさに密接に関係がある。 $x$ に依存した性質は第2章で一部述べたが、さらにジョセフソン接合の特性と関連付けて7.5節で詳述する。ここでは、粒界ポテンシャル障壁形成におよぼす酸素の効果について述べる。高温状態にあるBPBに対し酸素供給を不十分にすると、粒界ポテンシャル障壁の幅が大きくなり、ジョセフソン結合が解けることになる。そのような効果を明らかにすることを目的として、BPB薄膜に加熱・冷却の熱サイ

クルを加えた時の抵抗率の変化を測定した。図 7.3 は組成が  $x = 0.3$  のBPB 薄膜に対する結果である。as-sputtered のBPB 薄膜を真空中 ( $\sim 10^{-2}$  Torr) で昇温 (約  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) してゆくと、約  $400^{\circ}\text{C}$  まで抵抗率は温度活性形の変化を示しながら減少してゆくが、 $450\sim 500^{\circ}\text{C}$  において数分のうちに抵抗率は 2 桁以上急激に増加する。この抵抗率増加後、降温すると、昇温の場合とほぼ同じ活性化エネルギーをもって抵抗率は増加してゆく。引続き、この薄膜を酸素雰囲気中で同じように昇温すると、 $450\sim 500^{\circ}\text{C}$  の同じ温度領域において一度抵抗率が増加した後、今後は逆に約 4 桁抵抗率が急激に減少した。図 7.3 中の矢印はその変化の過程を示す。ここで次のことに留意する必要がある。すなわち、結晶性のBPB 薄膜からのPbとBiの蒸発はこの温度領域ではほとんどないということである。<sup>121)</sup> 真空中におけるBPBの抵抗率の急激な増加については、磁器試料におけるMenushenkov ら<sup>83)</sup>の同じような報告がある。

真空中での昇降温サイクルの後で活性化エネルギーがほとんど変化しなかったことはフェルミレベルが変化しなかったことを意味すると考えられるから、急激な抵抗率の上昇は、粒内の抵抗率の増加よりも、ほとんどが粒界抵抗の増加に起因すると考えることができる。このことは、BPB 粒界ポテンシャル障壁の高さと幅が、約  $450^{\circ}\text{C}$  以上で試料の経験した酸素雰囲気圧力によって支配的に決定されるということを示している。

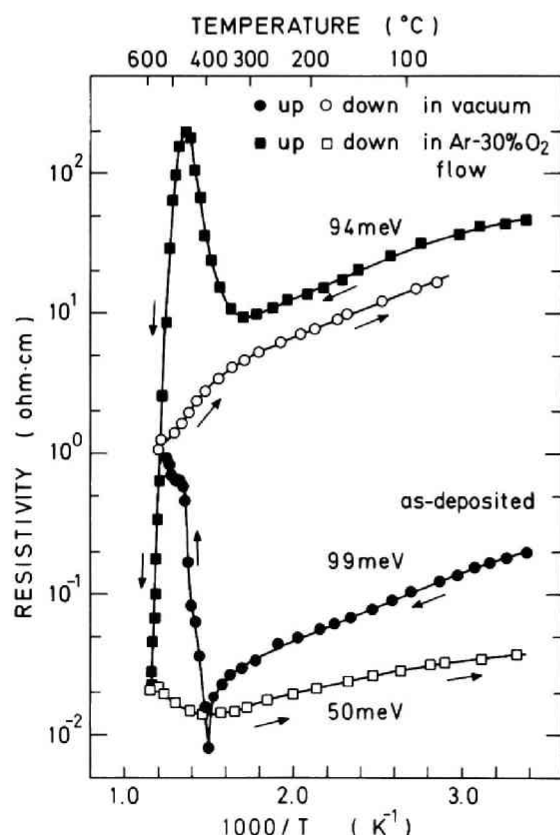


図 7.3 昇降温熱サイクルにおけるBPB 薄膜 ( $x = 0.3$ ) の抵抗率の変化。  
1 回目は真空中で 2 回目は酸素雰囲気中。昇降温速度は約  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。  
2 回目の昇温では最高温度  $600^{\circ}\text{C}$  に 1 時間保持した。この熱サイクルを経た試料は  $T_{\text{c onset}}$  約 7 K で、転移幅約 3 K の超伝導を示した。

粒界ポテンシャル障壁の性質が酸素雰囲気敏感に依存するという事実は、BPB ペロブスカイト構造のBサイトにあるBi イオンが2種類のイオン価 ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{5+}$ ) をとりうる可能性を有し,<sup>58)</sup> それが表面準位を形成していることと密接な関連性を有している。通常  $\text{Bi}^{5+}$  は不安定で  $\text{Bi}^{5+}$  を含め酸化物は高温では存在しない。ところがペロブスカイト構造のBサイトでは  $\text{Bi}^{5+}$  が存在することが指摘されている。<sup>55, 57)</sup> しかし、BPB の表面あるいは粒界では  $\text{Bi}^{5+}$  は例えば  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  と同じように不安定と考えられる。したがって表面または粒界の近傍にあるBi イオンは3価であると考えられる。一方、BPB における  $\text{Bi}^{3+}$  イオンはBサイトに電子が2個局在した状態に対応し、その近傍における電子に対するポテンシャルを局所的に増加する役割を果たす。BPB の表面あるいは粒界においてはこの  $\text{Bi}^{3+}$  イオンの列が存在することになるから、結果的にそこでは高いポテンシャル障壁が形成されることになる。他の物質における同じような例としてGe bicrystal がある。Ge bicrystal の境界部分では転移が周期的な一次配列となって存在するため、同じような機構によりポテンシャル障壁が形成され、著しい場合にはその境界部分は空乏反転層となることが知られている。<sup>147)</sup>

以上のようなBPB の粒界の性質を考慮に入れると、いままでの実験事実を容易に説明することができる。例えばBPB 磁器または薄膜を真空中で加熱すると抵抗率が急激に大きくなり超伝導がみられなくなるという事実がある。このことは真空中で加熱されたため、BPB の表面および粒界部分が還元され  $\text{Bi}^{3+}$  の存在する層が通常の方法で作られた場合の  $\text{Bi}^{3+}$  層よりもはるかに厚くなっていると考えられる。したがって粒界の抵抗は大きくなり（数桁以上）、クーパー対のトンネルがなくなるため、試料全体にわたるコヒーレント性が消えてしまう。このことは現象面から抵抗率による転移としての超伝導は観測されなくなることを意味している。

### 7.3.2 粒界ポテンシャル障壁の解析

半導体におけるショットキー障壁と同じように、縮退半導体または半金属においても放物形のポテンシャル障壁モデルが比較的良好な近似で成立する<sup>148)</sup>ことを考慮に入れると、BPB 多結晶薄膜の粒界抵抗を解析することができる。図7.4は半金属の粒界ポテンシャル障壁モデルを示す。キャリア濃度を  $n$ 、誘電率  $\epsilon$  とすると図7.4のポテンシャル  $V(x)$  はポアソン方程式を解いて

$$V(x) = (\epsilon n / 2 \epsilon) (x - d)^2 \quad (7.3)$$

となる。ここで  $d$  は  $\phi_B$  をポテンシャルの高さとして

$$d = (2 \epsilon \phi_B / e^2 n)^{1/2} \quad (7.4)$$

である。 $2d$  は近似的にポテンシャル障壁の幅であるから、(7.4)を計算することができる。

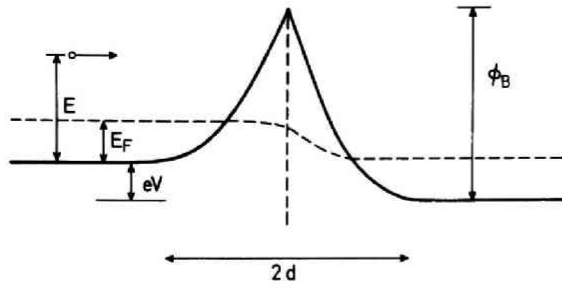


図 7.4 半金属におけるバイアス状態の粒界ポテンシャル障壁のモデル

$\epsilon \sim 16$ ,  $\phi_B \sim 1 \text{ eV}$ ,  $n \sim 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  として  $2d \sim 20 \text{ \AA}$  を得ることができる。

次に粒界ポテンシャル障壁のトンネル抵抗を求める。WKB 近似を用いると、バイアス電圧  $V$  の時にトンネル確率  $P(E)$  は

$$P(E) = \begin{cases} \exp \{ -2(W_1 + W_2) \} & (E < \phi_B - eV) \\ 1 & (E \geq \phi_B - eV) \end{cases}$$

$$W_1(E) = (\epsilon m^* / \hbar^2 e^2 n)^{1/2} \left( \sqrt{a(a-E)} - E \ell_n \frac{\sqrt{a} + \sqrt{a-E}}{\sqrt{E}} \right)$$

$$W_2(E) = (\epsilon m^* / \hbar^2 e^2 n)^{1/2} \left( \sqrt{(a-eV)(a-eV-E)} - E \ell_n \frac{\sqrt{a-eV} + \sqrt{a-eV-E}}{\sqrt{E}} \right)$$

$$a = \phi_B + E_F \quad (7.5)$$

となる。ここで供給関数  $N(E)$  を用いて障壁を流れるトンネル電流は

$$I = e S \int_0^\infty P(E) N(E) dE$$

$$N(E) = (4 \pi m^* k T / h^3) \ell_n \left( \frac{1 + \exp \frac{-E + E_F}{k T}}{1 + \exp \frac{-E + E_F - eV}{k T}} \right)$$

と表すことができる。ここで  $e$  は電子電荷,  $S$  は試料形状と粒界の重複度で決定する因子である。ここで粒界ポテンシャルバリアに加わる電圧は小さいと仮定して

$$\rho^{-1}(T) = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{d I}{d V}$$

$$= e A \int_0^{\phi_B} \exp 2 B \left( \sqrt{\phi_B(\phi_B - E)} - E \ell_n \frac{\sqrt{\phi_B} - \sqrt{\phi_B - E}}{\sqrt{E}} \right) \frac{1}{k T} f(E) dE$$

$$+ e A \exp \frac{-(\phi_B - E_F)}{k T} \quad (7.6)$$



$$A = e S (4 \pi m^* k T / h^3)$$

$$B = [\epsilon m^* / (\hbar^2 e^2 n)]^{1/2}$$

となる。ここで  $f(E)$ ,  $k$ ,  $m^*$  はそれぞれフェルミ・ディラックの分布関数, ボルツマン数, および電子の有効質量である。(7.6) 式の第一項は粒界ポテンシャル障壁をトンネルして流れる電流からの寄与であり, 第二項は障壁を熱的に越えて流れる電流からの寄与で, 低温では第二項は無視することができる。特に, ここではトンネル電流が支配的であることから抵抗率への寄与はほとんどない。図 7.5 は (7.6) 式の計算結果を BPB 薄膜 ( $x=0.3$ ) の典型的な抵抗率温度依存性と比較したものである。粒界の接触面積のうち 36 % が実効的に輸送に寄与すると仮定した。図 7.5 の計算条件 ( $\epsilon = 16 \epsilon_0$ ,  $n = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $m^* = 1.4 m$ ,  $\phi_B = 0.7 \text{ eV}$ ) のもとでは障壁の幅は  $22 \text{ \AA}$  になる。実験結果と比較して, 計算結果は温度依存性に多少の開きを残している。その理由として, 計算では BPB 本来の導電機構による効果を考慮していないことがあげられる。しかしながら多結晶の BPB の薄膜の抵抗率が単結晶 BPB の値よりも 1 桁以上大きく, かつ実際の薄膜の粒界構成に即して計算した抵抗率とほぼ一致するということから, 多結晶 BPB 薄膜は主として粒界抵抗によることが示される。したがってまた, 粒界のトンネル抵抗の大きさは薄膜の抵抗率によって推測することが可能であることがわかる。

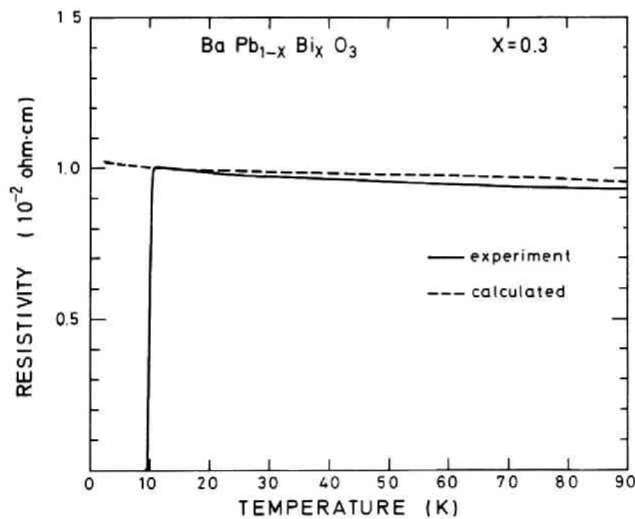


図 7.5 BPB 多結晶薄膜 ( $x=0.3$ ) の抵抗率温度依存性 (実線) と (7.6) 式から計算した粒界による抵抗率温度依存性 (破線) の比較。粒界の間隔は  $2000 \text{ \AA}$  とし,  $\epsilon/\epsilon_0 = 16$ ,  $n = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_F = 0.261 \text{ eV}$ ,  $m^* = 1.4 m$ ,  $\phi_B = 0.7 \text{ eV}$  とした。この時の粒界障壁幅は  $22 \text{ \AA}$  であり, 有効接触面積は 36 % と仮定した。1 個の粒界の単位面積当りの抵抗は  $0.715 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$  である。



## 7.4 粒界ジョセフソン接合

### 7.4.1 粒界ジョセフソン接合の電流電圧特性

前節までに述べたように、BPBの粒界ポテンシャル障壁はトンネル接合となり、BPBの超伝導状態においてジョセフソン接合として働く。図7.6にBPB薄膜( $x=0.3$ )の粒界ジョセフソン接合(BJJ)の種々の温度における $I-V$ 特性を示す。測定試料のパターン幅は $50\mu\text{m}$ である。観測される特性は多数個のジョセフソン接合が直列に接続された場合の特性で、電圧状態の各ステップは一個のジョセフソン接合における電圧状態の特性に対応する。電流を0から増加してゆく場合、電流の方向に対して直角に連っているBJJの列の最大ジョセフソン電流の総和を外部から流す電流が超えるとそのBJJ列は電圧状態にスイッチする。図7.6(a)の第一の電圧ステップは最大ジョセフソン電流の総和が最も少ないBJJ列に対応する。零電圧状態から、電圧状態へのスイッチは外部雑音やゆらぎにより確率がふえる<sup>149)</sup>したがって、

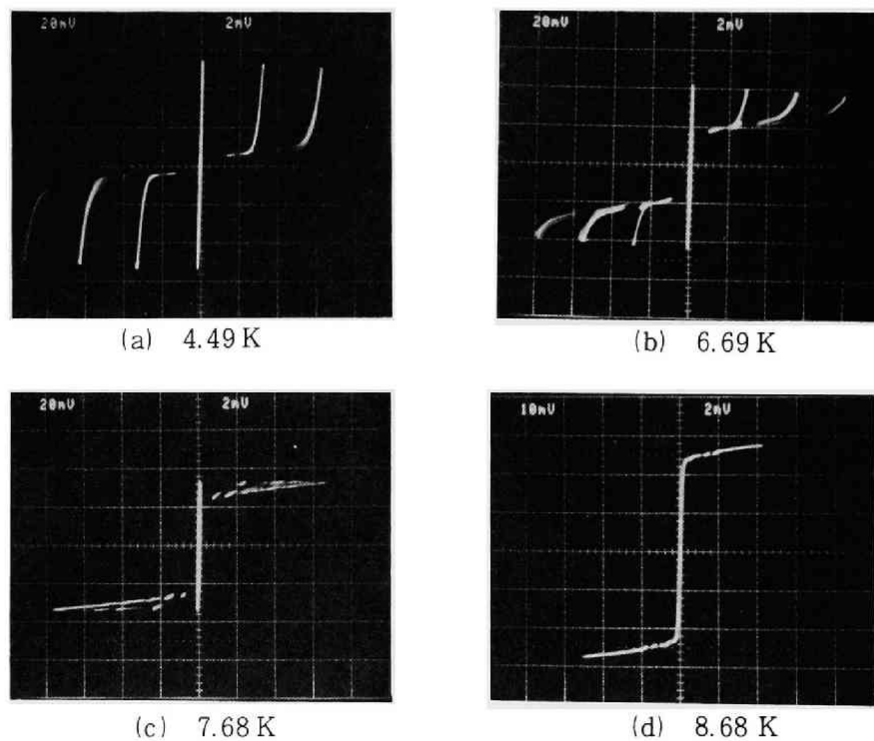


図7.6 BPB薄膜( $x=0.3$ )のBJJの $I-V$ 特性の温度による変化。

パターン幅は  $50\mu\text{m}$ 。

水平軸:  $2\text{mV}/\text{div}$  (a)–(d)

垂直軸:  $20\mu\text{A}/\text{div}$  (a)–(c)

$10\mu\text{A}/\text{div}$  (d)

BJJ における電圧状態へのスイッチは必ずしも一段毎とは限らず、数段とぶこともある。図 7.6 で複数の電圧ステップが見られるのは露光中の複数回のサイクル中に上記の理由により、複数の電圧状態へのスイッチが生じたためである。一方、このような多数個の電圧ステップが同時に見られる  $I-V$  特性が観測されるということは、薄膜全体にわたって BJJ のジョセフソン電流密度の均一性が良いということを示している。

外部から流す電流をさらに増加した場合においても、電圧ステップは限りなく増加するのみで、通常のジョセフソン接合特性にみられる常伝導電流を示す部分は現れない。図 7.7 はその場合の特性を示しており約 40 個の電圧状態の接合の特性がみられる。

図 7.6(a) の単位電圧ステップは約 3 mV であり、 $T_c = 9.7$  K の BPB 薄膜の超伝導エネルギーギャップを  $\Delta$  として  $2\Delta/e$  にほぼ対応している。以上のことは、BPB 多結晶薄膜の粒界はすべてジョセフソン接合として働き、かつその成因は BPB 本来の性質に密接に関係していることを示している。

BJJ の  $I-V$  特性は温度が上昇するにつれて図 7.6(a) から(d) のように電圧ギャップが減少するとともに、ヒステリシスが小さくなり、 $T_c$  に近くなるにつれて消失してしまう。これは通常のジョセフソン接合に比較して BJJ に特徴的なふるまいであるといえる。

BJJ に流れるジョセフソン電流の大きさを評価するために、弱結合超伝導体によるトンネル形ジョセフソン接合に対して Ambegaokar と Baratoff<sup>150)</sup> によって導かれた理論と比較する。最大ジョセフソン電流  $I_J(T)$  は、

$$I_J(T) = \frac{\pi \hbar \Delta(T)}{2e R_N} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2kT}\right) \cong \frac{\pi \hbar \Delta(0)}{2e R_N} (T \rightarrow 0) \quad (7.7)$$

であり、図 7.6(a) で 4.49 K で  $I_J(T)$ ,  $\Delta(T)$  が飽和していると仮定し、常伝導トンネル抵抗  $R_N$  を BPB 薄膜の抵抗率から推定して  $R_N I_J$  は 1.6 ~ 2.4 mV になる。この値は (7.7) 式の 60 ~ 90 % の値であり、通常のジョセフソン接合同程度の品質であるといえる。

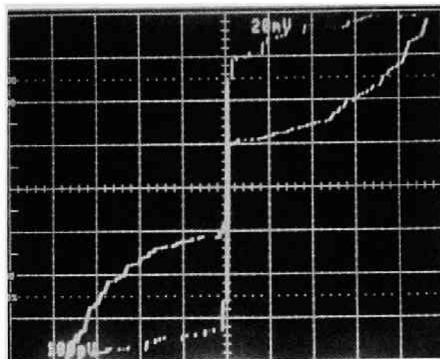
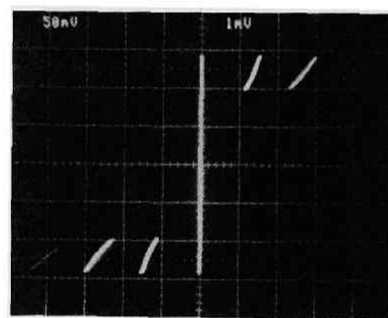
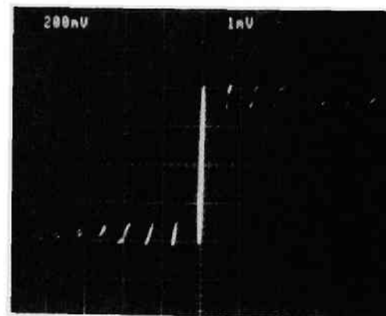


図 7.7 BPB 薄膜 ( $x = 0.3$ ) の  $I-V$  特性 (4.2 K)。  
水平軸 20 mV/div  
垂直軸 100  $\mu$ A/div

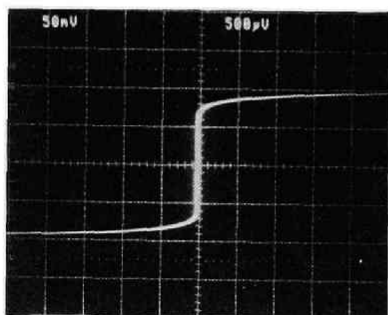
、図 7.8 および図 7.9 に Bi 組成がそれぞれ  $x = 0.25$  と  $x = 0.2$  の場合の BPB 薄膜における BJJ の  $I-V$  特性を示す。図 7.6 の  $x = 0.3$  の場合と比較して顕著な差はヒステリシスが非常に小さくなったことである。同時に  $x$  が減少するとともにギャップ電圧の減少、 $I_J$  の増加と電圧状態の  $I-V$  特性の傾きが減少することがわかる。これらの変化は組成  $x$  に主に依存する性質と考えられる。 $x = 0.25$  の場合、 $I_J$  は最高  $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  に達するが、さらに  $x$  を小さくすると図 7.9 にみられるように、再び減少する傾向がみられる。後者の原因は、組成  $x$  が小さくなると  $T_c$  が低くなり、したがって、 $\Delta$  も小さくなり (7.7) 式にしたがって  $I_J$  が減少したためである。一方、前者の理由は Bi 組成  $x$  が減少すると粒界障壁のトンネル抵抗  $R_N$  が減少するためであり、事実これを反映して BPB 薄膜の抵抗率は  $x = 0.3$  の  $\sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  から  $x = 0.2$  の  $0.31 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  まで  $x$  とともに減少する。ヒステリシスの減少はコンダクタンスおよび  $I_J$  の増加によるもので (7.1) 式から裏付けられる。 $I-V$  特性のうち電圧状態の準粒子電流の部分の変化は 7.5 節における近接効果と関連して解釈する。以上の結果は BPB



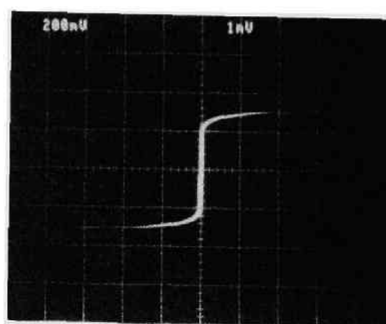
(a) 4.48 K



(a) 2.41 K



(b) 6.39 K



(b) 3.31 K

図 7.8 BPB 薄膜 ( $x = 0.25$ ) の BJJ の  $I-V$  特性。パターン幅  $50 \mu\text{m}$ 。  
水平軸 (a)  $1 \text{ mV/div}$   
(b)  $0.5 \text{ mV/div}$   
垂直軸 (a)(b)  $1 \text{ mA/div}$

図 7.9 BPB 薄膜 ( $x = 0.20$ ) の BJJ の  $I-V$  特性。パターン幅  $50 \mu\text{m}$   
水平軸  $1 \text{ mV/div}$   
垂直軸  $0.2 \text{ mA/div}$   
(a)(b)とも)

の粒界ジョセフソン接合の性質はBPB中のBiの組成によって大きく変化するを示している。

図7.10に $x = 0.3, 0.25, 0.2$ のBPB薄膜BJJについて、ギャップ電圧 $2\Delta/e$ の温度依存性を示す。ギャップ電圧値としては第1の電圧ステップにスイッチした点を選んだ。したがって $T_c$ 付近では図7.6のようなウィークリンク特性になるために誤差が大きく測定の対象にはしなかった。このギャップ電圧の定義としてはGasparovicら<sup>151)</sup>の実験による定義に比較すると電圧ステップの傾斜の程度だけ値を大きく評価することになる。一方、 $T_c$ はジョセフソン電流が0になる温度、すなわち、抵抗率が完全に0になる点を選んだ。図7.10には、測定データと同時に、弱結合超伝導体に対するBCS理論による $\Delta$ の温度依存性を対応する $T_c$ に対してそれぞれ実線で示した。BJJのギャップ電圧温度依存性の全体の傾向は $\Delta$ の絶対値以外はBCS理論に合ったふるまいを示すことがわかる。図7.10で特徴的なことは組成 $x$ が0.3の時にギャップ電圧がBCS理論値よりも大きい $x \leq 0.25$ では逆に小さくなるということである。ギャップ電圧の値がBCS理論値よりも大きくなること、すなわち $2\Delta/kT_c > 3.52$ となるのは強結合超伝導体である。一方、小さくなる場合としてはジョセフソン接合に近接効果が見られる場合が考えられる。BJJにおける近接効果(7.5節)を考慮に入れると、 $x$ が大きくなるにつれ $2\Delta/kT_c$ が大きくなり、 $x = 0.3$ で3.52より大きくなることはBPBが $x = 0.3$ 近傍では強結合超伝導体である可能性を示している。

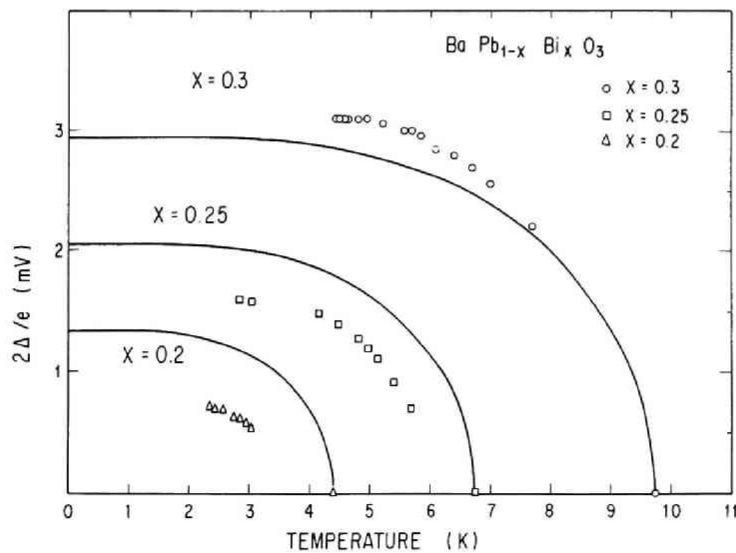


図7.10 BJJの $I-V$ 特性から求めたギャップ電圧の温度依存性。実線は $I_c$ (実験値)に合わせた弱結合極限における $2\Delta/e$ の理論曲線である。

#### 7.4.2 最大ジョセフソン電流

BPB 薄膜 ( $x = 0.3, 0.25, 0.2$ ) の BJJ の最大直流ジョセフソン電流の温度依存性をそれぞれ図 7.11 (a)-(c) に示す。図 7.11 (a) には弱結合近似におけるトンネル形ジョセフソン接合の最大ジョセフソン電流に対する Ambegaokar と Baratoff (AB) の理論曲線<sup>150)</sup> を実線で示した。BJJ は  $T_c$  近傍の温度領域でウィークリンクと同様の特性を示し、また、外部雑音の原因によりジョセフソン電流の最大部分で曲がりが生じる。 $T_c$  近傍の温度領域における測定値は  $I-V$  曲線の電圧状態から 0 電圧への外挿値とした。したがってこの温度領域の測定誤差は低温領域よりも大きくなっていると考えられる。 $x = 0.3$  の場合の測定結果は  $T_c$  近傍を除く温度領域で AB 理論と良く一致している。温度が上昇し、 $T_c$  に近づくにつれて、AB 理論曲線よりも実測値は下回るようになり早く消失する。この傾向は  $x$  が小さくなるとさらに顕著になり、また全体として AB 理論曲線からのずれも大きくなる。この傾向は BJJ の一つ特徴であり、組成  $x$  に依存する BJJ の近接効果として次節で解析する。

図 7.11 には最大ジョセフソン電流と同時に、電圧状態を維持するための最小電流  $I_{\min}$  すなわち  $I-V$  特性のヒステリシスの深さも示した。温度の上昇に伴ってヒステリシスが次第に小さくなり消滅するのは、温度の上昇に伴って準粒子トンネル電流が増加することによると考えられる。さらに BJJ の場合には、粒界ポテンシャル障壁が図 7.4 のような放物形であり、準粒子トンネル電流の増加が幾分加速されるために、その効果が顕著になっているものと考えられる。

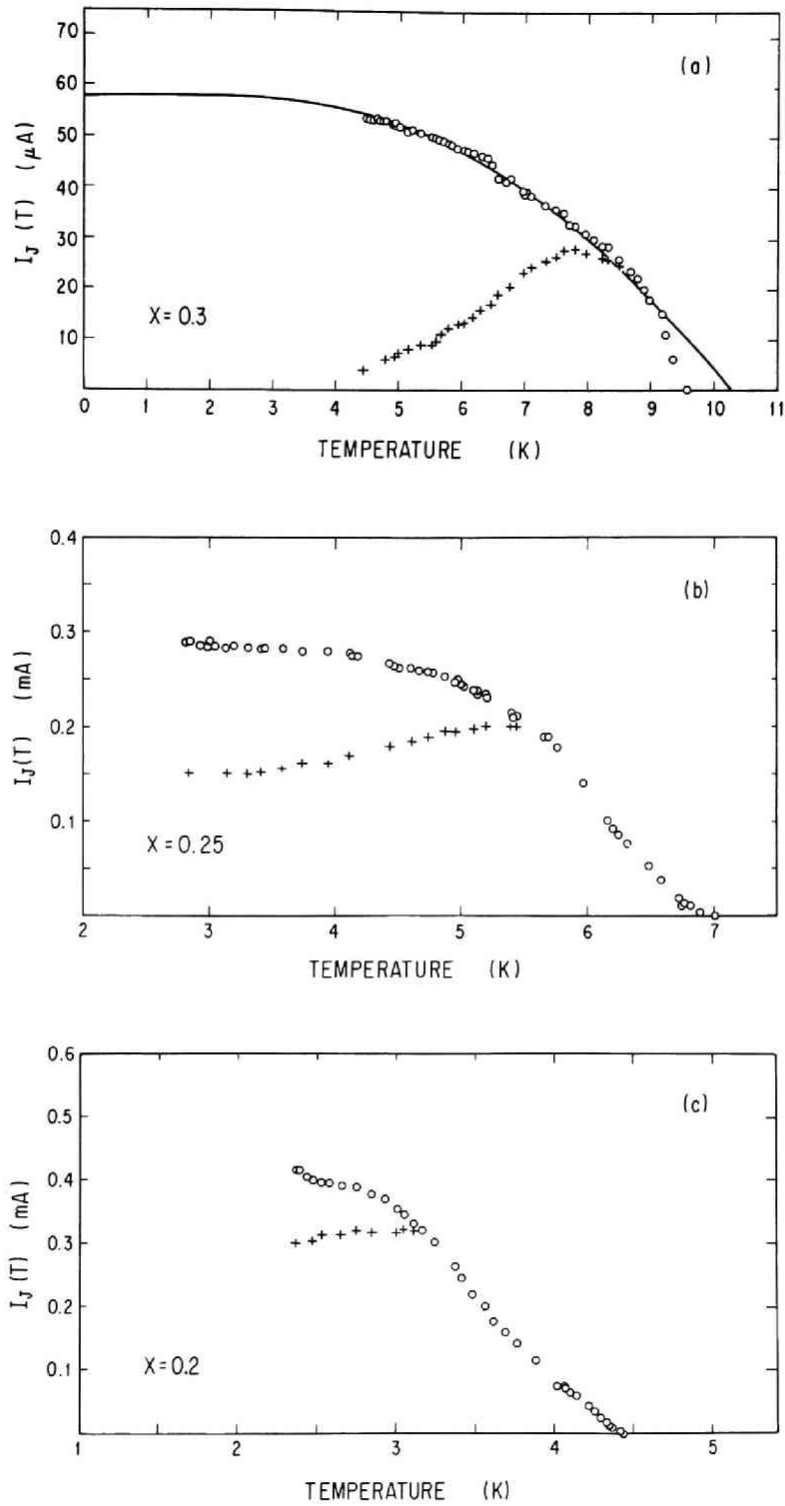


図 7.11 BPB 薄膜の BJJ における最大 DC ジョセフソン電流の温度依存性。(a)  $x = 0.3$ , (b)  $x = 0.25$ , (c)  $x = 0.2$ 。(a) 中の実線は Ambegaokar-Baratoff による理論曲線。+ は電圧状態の最小電流である。

### 7.4.3 磁界依存性

図 7.12 は  $x = 0.3$  の BPB 薄膜における最大ジョセフソン電流  $I_J$  の磁界依存性を示す。通常の単一ジョセフソン接合における磁界依存性は接合内に閉じ込められる磁束量子  $h/2e$  を周期とする Fraunhofer 干渉パターンを形成する。BJJ においては、磁界の強さが増加するにつれて  $I_J$  が減少し、それに伴って  $I-V$  特性のヒステリシスもわずかに小さくなる。しかし、磁束量子の整数倍に対応して  $I_J = 0$  となるパターンは観測されなかった。図 7.12 は約 200 Oe までの磁界強度であるがこれよりさらに磁界を強くすると、 $I-V$  特性におけるジョセフソン電流が傾き、抵抗成分が観測されるようになる。これは磁束が粒界に沿って流れ出したことによるものである。

$I_J(0)$  が大きい場合、あるいは組成  $x$  が小さい場合の  $I_J$  の磁界依存性も図 7.12 と類似のふるまいを示す。しかしその場合、変化の程度はやや小さい。単一のトンネル形ジョセフソン接合におけるジョセフソン電流の磁界依存性は詳しく解析されているが、BJJ のようなジョセフソン接合アレイの場合に対してはほとんど解析がなされていない。特に、BJJ では全体の接合の規則性と各接合の大きさの均一性が不十分であり、磁界に対するふるまいは非常に複雑である。さらに、このようなアレイの形態においては磁束流 (vortex flow)<sup>152,153)</sup> が不可避であるため、さらに複雑化している。図 7.12 の特性になる第一の要因は BJJ の接合が非常に小さいこと、そして第二の要因が上記の若干の不規則性の導入されたアレイ構造である。BJJ における障壁層において、侵入磁束量は  $\ell(2\lambda_L + d)B$  である。ここで  $\ell$ ,  $\lambda_L$ ,  $d$  お

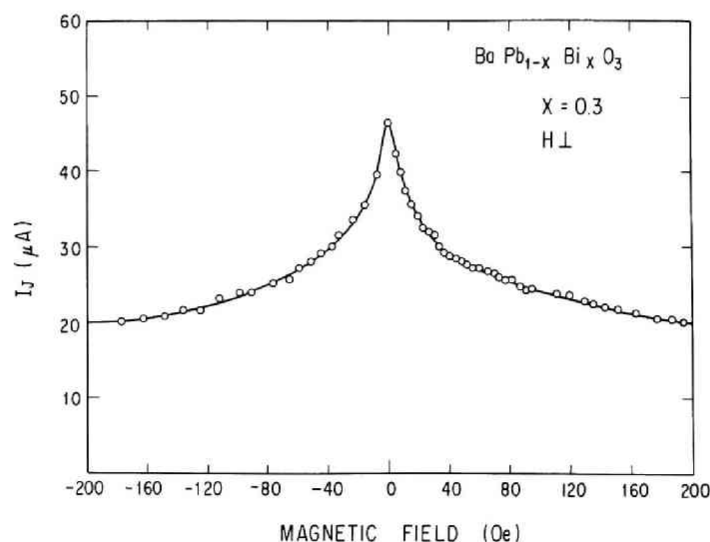


図 7.12 BPB 薄膜 ( $x = 0.3$ ) における最大ジョセフソン電流  $I_J$  の磁界依存性。測定は 4.2 K。

よび  $B$  はそれぞれ接合長, 磁束侵入距離, 障壁厚さ, および磁束密度である。一方  $\lambda_L$  は最低でも  $1000 \text{ \AA}$  以上はあり, かつ粒径は  $\sim 2000 \text{ \AA}$  であるから, 磁束侵入面積は  $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$  で, ここに 1 磁束量子を閉じ込めるためには  $500 \text{ Gauss}$  の磁界が必要である。このような条件では前にもふれたように磁束流が生じ,  $I_J$  に抵抗成分が現れるようになる。

## 7.5 考 察

BPB 多結晶薄膜における粒界ジョセフソン接合の特徴は以下の三点にまとめられる。

- (1) すべての粒界はトンネル形ジョセフソン接合としての機能を有する。
- (2) 粒界ポテンシャル障壁の高さと幅は BPB の Bi 組成  $x$  に依存する。
- (3) BPB 薄膜は個々のジョセフソン接合面が基板に垂直で, 接合間隔が  $\sim 2000 \text{ \AA}$  と非常に小さい二次元ジョセフソン接合アレイを形成している。

この節においては上記の特徴の上に立ち, BJJ に対して一つのモデルを導入する。さらに, このモデルにより BJJ の特性を解析し, 実験結果と比較する。

### 7.5.1 粒界ジョセフソン接合 (BJJ) の解析

BPB の半金属的性質を考慮に入れると, BJJ の粒界ポテンシャル障壁は図 7.13 (a) のようになると考えられる。障壁の両側は放物形ポテンシャル近似<sup>148)</sup>により位置の二次関数として変化する。これから, 障壁の両側においてキャリア濃度も位置の関数として変化する。このような状況下においては対ポテンシャル  $\Delta(x)$  は接合両側のポテンシャル変化領域において減少しており, 図 7.13 (b) のように模式的に表現することができる。BPB のコヒーレンス長は約  $140 \text{ \AA}$  であり<sup>63)</sup>  $\Delta(x)$  の変化する領域は数 nm と見積られるから, この  $\Delta(x)$  の変化はジョセフソン接合特性において無視することができない。また, このような接合特性をそのまま解析するのは困難である。そのため, 障壁層両側の超伝導部分の  $T_c$  の異なる二層の超伝導体で近似することにする。このような構造は proximity sandwich 構造と呼ばれる。この proximity sandwich 構造においてそれぞれの層の対ポテンシャル  $\Delta(x)$  を BCS のポテンシャル  $\Delta^{\text{BCS}}$  で表す。このモデルを図 7.13 (c) に模式的に示す。

図 7.13 (c) の proximity sandwich 構造において反対側の境界におけるそれぞれの対ポテンシャル  $\Delta_{S,N}(E)$  は McMillan の理論<sup>154)</sup>により次のように表すことができる。

$$\Delta_{S,N} = \left( \Delta_{S,N}^{\text{ph}} + \frac{\Gamma_{S,N} \Delta_{N,S}}{\sqrt{\Delta_{N,S}^2 - E^2}} \right) / \left( 1 + \frac{\Gamma_{S,N}}{\sqrt{\Delta_{N,S}^2 - E^2}} \right) \quad (7.7)$$



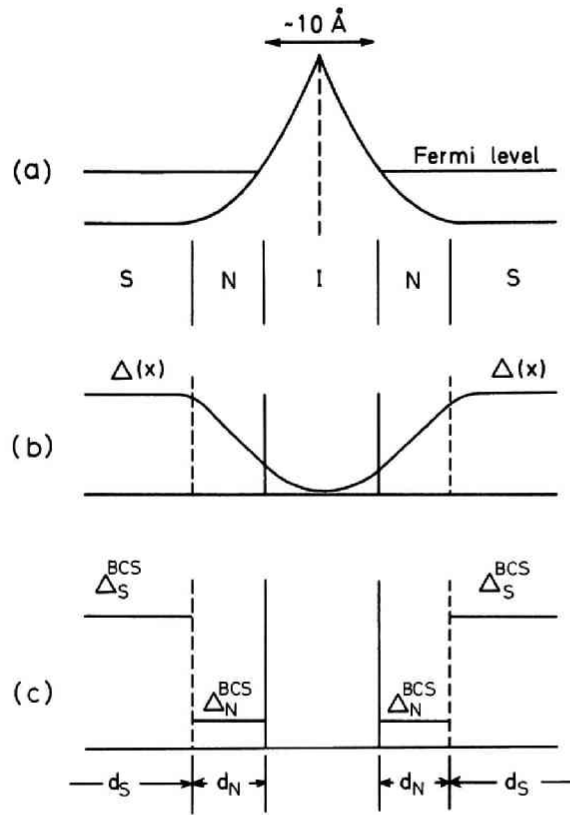


図 7.13 (a)粒界ポテンシャル障壁の概念図。障壁の両側に薄い  $T_c$  の低い層が挿入されている。(b)対ポテンシャルの空間分布。障壁の両側で対ポテンシャルが低くなっている。(c)BCS ポテンシャルを用いた近似モデル。

ここで  $\Gamma_{S,N} = \hbar v_{F,S,N} \alpha / 4 B_{S,N} d_{S,N}$  である。  $v_{F,S,N}$  は図 7.13 における S および N 層のフェルミ速度、  $d_{S,N}$  はそれぞれの層の厚さ、  $\alpha$  は proximity sandwich の境界部分における電子のトンネル確率、  $B_{S,N}$  は電子の平均自由行程によって決定される定数 ( $\sim 2$ ) である。

$\Delta_{S,N}^{ph}$  はフォノンの寄与による自己エネルギー部分で、次のように表現される。

$$\Delta_{S,N}^{ph} = \lambda_{S,N} \int_0^{\omega_c} \text{Re} \left( \frac{\Delta_{S,N}}{\sqrt{E^2 - \Delta_{S,N}^2}} \right) \tanh \frac{1}{2 k T} dE \quad (7.8)$$

ここで  $\omega_c$  はデバイ周波数、  $\lambda_{S,N}$  は  $N(0)V$  である。ここで  $N(0)$  はフェルミ面の状態密度で  $V$  は電子フォノン相互作用係数である。  $\Delta_{S,N}(E)$  の決定は (7.7) 式と (7.8) 式を同時に満足するように繰り返し法によって決定した。計算に際し、図 7.13 の S 層は N 層に対し十分厚いことを考慮して  $\Delta_S^{ph} = \Delta_S^{BCS}$  とし、また、  $\Delta_N^{ph}$  の初期値としては  $\Delta_N^{BCS}$  を選んだ。

以上で得られた  $\Delta_{S,N}(E)$  を用いて準粒子電流  $I_{qp}$  および最大ジョセフソン電流  $I_J$  は次の式によって求めることができる。<sup>12)</sup>

$$I_{qp}(V) = \frac{1}{e R_N} \int_{-\infty}^{\infty} N(\omega) N(\omega - eV) [f(\omega - eV) - f(\omega)] d\omega \quad (7.9)$$

$$I_J(T) = \frac{\hbar}{e R_N \pi} \int_0^\infty \int_0^\infty d\omega d\omega' \left( \frac{f(\omega) - f(\omega')}{\omega - \omega'} + \frac{1 - f(\omega) - f(\omega')}{\omega + \omega'} \right) p(\omega) p(\omega') \quad (7.10)$$

ここで、 $N(\omega)$ および $p(\omega')$ はそれぞれ準粒子状態密度およびクーパー対の密度をさし、次の式で定義される。

$$N(\omega) = \text{Re} \left( \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}} \right) \quad (7.11)$$

$$p(\omega) = \text{Re} \left( \frac{\Delta}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}} \right) \quad (7.12)$$

(7.10) 式は、proximity sandwich 構造に対する Matsuda ら<sup>155)</sup>の拡張によりさらに簡単になり次の式になる。

$$I_J(T) = \frac{\pi k T}{e R_N} \sum_{\pm n} P_1(i\omega_n) P_2(i\omega_n) \quad (7.13)$$

ここで  $P_j(\omega) = \Delta_j(\omega) / [\omega^2 - \Delta_j^2(\omega)]^{1/2}$  および  $\omega_n = (2n+1)\pi kT$  である。

以上の数式を計算する前にBJJに関する定数を決定しておく必要がある。以下の計算結果に使用した定数は表 7.2 にまとめた。 $d_S$  は平均粒径の半分とし、 $d_N$  はパラメータとした。 $v_{FS}$  には有効質量数  $m^* = 1.4 m$  を仮定し、<sup>140)</sup> キャリア濃度に  $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  を用いて、自由電子モデルにより求めた値を使用した。また  $v_{FN}$  にはN層部分におけるキャリア濃度の低下

表 7.2 (7.7) - (7.13) 式によるBJJの解析に使用した定数

$\Gamma_S$	0.1518 meV	0.1518 meV
$\Gamma_N$	3.036 meV	1.012 meV
$d_S$	100 nm	100 nm
$d_N$	2 nm	6 nm
$B_{S,N}$	2	
$v_{FS}$	$3.689 \times 10^7 \text{ cm/s}$	
$v_{FN}$	$1.476 \times 10^7 \text{ cm/s}$ ( $2/5 v_{FS}$ )	
$m^*/m$	1.4	
$\epsilon_r$	16	
$\lambda_N$	0.15	
$T_{cS}$	9 K	
$T_{cN}$	2 K	
$\omega_c$	13.7 meV	
$\alpha$	0.5	
$\Delta_S^{BCS}$	1.365 meV	
$\Delta_N^{BCS}$	0.3033 meV	

を考慮して  $0.4 v_{FS}$  の値を使用した。デバイ周波数  $\omega_c$  には密度  $\rho$  に対し  $\omega_c \propto \rho^{1/2}$  の関係を仮定し、比例係数に弱結合超伝導体である Sn の値を選んで決定した値を使用した。障壁層両側の中間層に対しては  $d_N^{BCS}$  が小さいことを考慮し、 $\lambda_N = 0.15$  とした。この値は  $T_{CN} = 2\text{ K}$  に対応する。一方、 $T_{CS} = 9\text{ K}$  とした。

トンネル確率  $\alpha$  に対しては、通常の金属間 proximity sandwich 構造では  $\alpha = 0.1$  が多く用いられるが、<sup>156)</sup>BJJ の場合には S 層と N 層の境界ではポテンシャルが連続に変わることを考慮に入れ、 $\alpha = 0.5$  と通常より大きい値を使用した。この値の効果については後に触れる。

以上の定数をもとに、種々の  $\Gamma_S$  と  $\Gamma_N$  の組み合わせについて  $d(\omega)$ 、 $N(\omega)$  からエネルギーギャップ  $\Omega_N$  を計算した。図 7.14 と図 7.15 にそれぞれ  $\Omega_N$  と  $N(\omega)$  の計算結果を示す。計算結果の主な特徴を以下にまとめる。

- (1) エネルギーギャップ  $\Omega_N$  は  $d_N$  の増加とともに BCS の値より減少する。
- (2) 準粒子状態密度については、エネルギーギャップにおける特異点が消失し代わりに二つの幅の広いピークが出現する。

McMillan の理論にもとづいた近接効果の研究は、正常金属と超伝導体のいわゆる SN sandwich に対していくつか研究されており、通常  $\alpha = 0.1$  が採用されているが、ここでは意図的に  $\alpha = 0.5$  を採用した。その理由は BJJ の場合、仮想的に考えたクーパー対および準粒子が SN の境界を通過する確率が実際の SN sandwich 構造よりもかなり大きいからである。したがって、準粒子の励起が少ない低温ではクーパー対の拡散が支配的になり、SN sandwich 構造は BCS 超伝導体のようにふるまう。 $T_c$  に近い高い温度では、クーパー対数が減少し、拡散が少なくなるため、SN sandwich 構造は常伝導金属と超伝導体の二層構造に形成された場合と同様の特性を有するようになる。このように、BJJ では粒界障壁ポテンシャルが放物形になっていることにより、クーパー対および準粒子の相互拡散が大きい。この状況は図 7.13 のモデルでは  $\alpha$  値を大きくとることによって表現できる。ここで注意を要することは、(7.7) 式の  $\Gamma_{S,N}$  の定義式により、 $\alpha$  値が大きいということは数式的には超伝導層と常伝導層がともに薄い場合と等価である。そこでは電子の性質は互いの層における電子の性質に対して非常に敏感である。さらにこのモデルでは、障壁層の両側に SN sandwich 構造が存在するために、上記の効果は倍加されることになる。

N 層が厚くなると超伝導エネルギーギャップ  $\Omega_N$  は減少する。図 7.14 は SN sandwich 構造の N 側（障壁層側）からみた時の  $\Omega_N$  の温度依存性を示している。また、 $\Omega_N$  の温度依存性は  $T_c$  近傍を除けば平坦になる傾向がある。図 7.16 (a) と (b) は (7.9) 式を用いて計算した種々の温度における準粒子電流～電圧特性である。図 7.16 の (a) と (b) は二種の典型的な  $\Gamma_S$  と  $\Gamma_N$  の

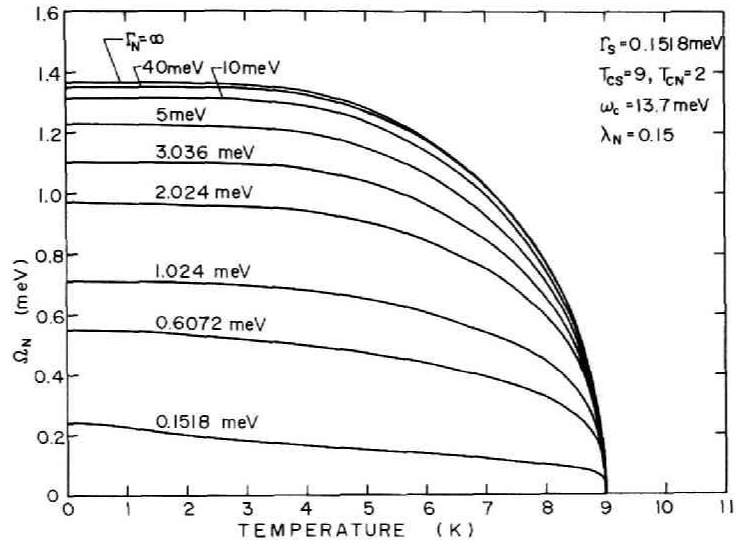


図 7.14 (7.7) 式より計算したエネルギーギャップ  $\Delta_N$  の温度依存性

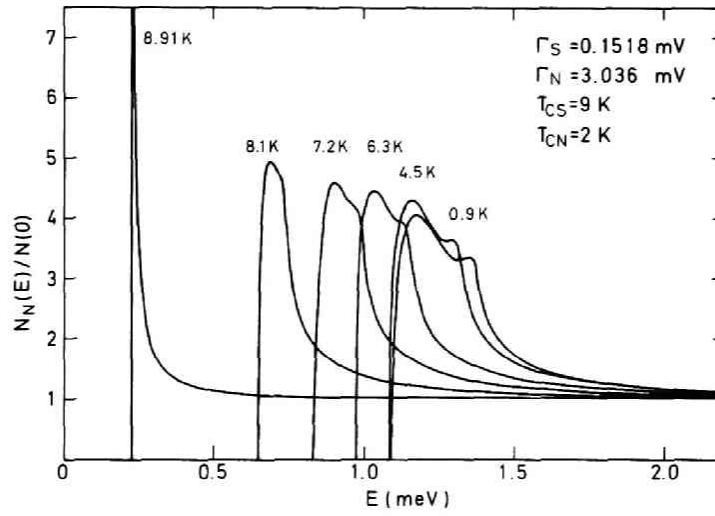


図 7.15 (7.7) 式および (7.11) 式を用いて計算した McMillan 理論による準粒子状態密度

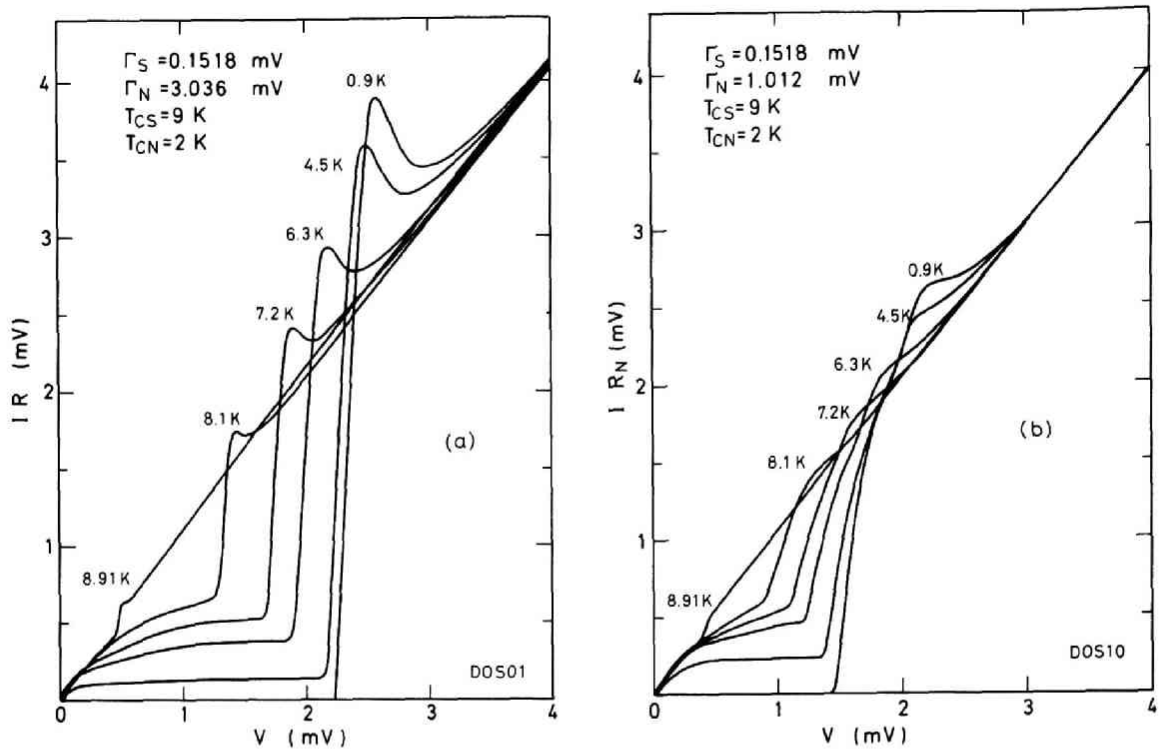


図 7.16 (7.9) 式を用いて計算した準粒子電流 - 電圧特性。計算には表 7.2 の数値を使用した。(a)は  $d = 20 \text{ \AA}$  でN層が薄い場合、(b)では  $d = 60 \text{ \AA}$  でN層が厚い場合に対応する。

組み合わせに対応しており、(a)が  $d_N = 20 \text{ \AA}$  とN層が薄い場合(b)が  $d_N = 60 \text{ \AA}$  でN層が厚い場合に対応する。図 7.16 (a)および(b)と図 7.6 (a)および図 7.8 (a)を対照すれば、すぐに準粒子電流の立上りの仕方とギャップ電圧の実験結果が定性的に再現されることがわかる。すなわち、図 7.13 のモデルに基づいた計算結果において図 7.16 (a)は Bi 組成  $x = 0.3$  のBJJに図 7.16 (b)は  $x = 0.25$  のBJJに対応させることができる。このことは、 $x$ が減少すると、障壁両側のN層が厚くなることを意味している。この傾向は図 7.10 のギャップ電圧にみられる近接効果の組成依存性とも一致している。

図 7.16 において、準粒子電流の立上り付近において  $I-V$  特性に小さなヒステリシスが生じている。これは近接効果の存在するジョセフソン接合に特徴的なことであり、Nb によるジョセフソン接合において見出されている。しかし、一般にBJJにおいては  $I-V$  曲線が直列接合特性になっているために、トンネル抵抗部分に相当する準粒子電流が見えず、一般に観測は困難である。図 7.17 に示す  $I-V$  特性は  $I_J$  の膜内における均一性に欠けた試料のBJJ特性で、図 7.16 のいわゆる肩の部分を観察することができたものである。これは、BJJで図 7.16 にみられる近接効果が確かに存在していることを裏付けるものである。

Bi 組成  $x$  の減少と N 層の厚さの増加という関係は  $I_J(T)$  における変化にも見出すことができる。 $I_J(T)$  曲線は、 $d_N = 0$  の場合（すなわち、Ambegaokar - Baratoff 曲線）では上に凸であるが、 $d_N$  の値が大きくなるにつれて、 $T_c$  近傍の温度領域において下に凸のふるまいを示すようになる。図 7.18 は  $d_N = 30 \text{ \AA}$  の場合における (7.11) 式の計算結果で、図 7.11(b) の  $x = 0.2$  の BJJ における  $I_J(T)$  の測定値と比較したものである。 $T_c$  近傍での両者のふるまいは極めて良く一致していることがわかる。同様な  $I_J(T)$  のふるまいは Pb - Cu - I - Pb や Nb - I - Al / Pb, Nb - I - Cu / Pb の SN sandwich 構造<sup>157,158)</sup> の接合においても観測されている。このように、 $I_J(T)$  のふるまいからも、BJJ の近接効果の存在が示される。ただし、理論計算では  $d_N$  の値がさらに大きくなると、 $T_c$  付近の凹部分はさらに著しくなり実験結果との一致は困難になる。

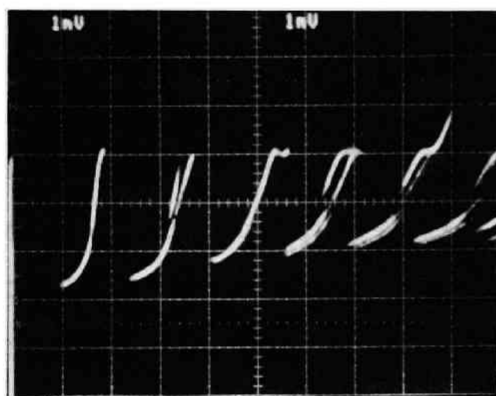


図 7.17  $I$ - $V$  特性に肩のみられる BJJ 特性。  
近接効果の存在を裏付けている。  
(水平軸 1 mV/div, 垂直軸 20  $\mu$ A/div)

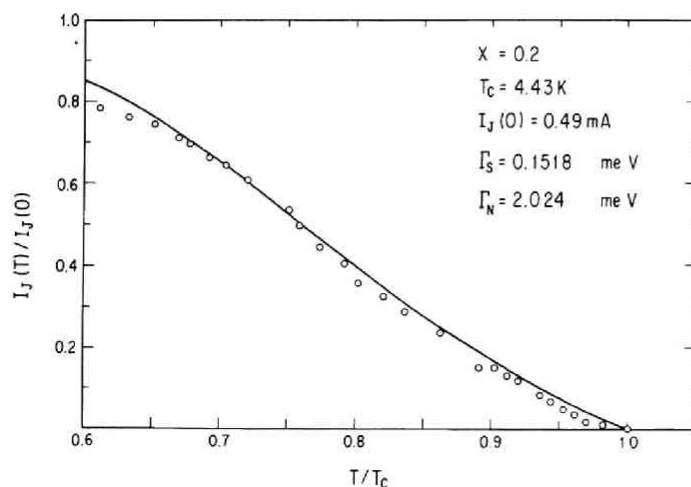


図 7.18 (7.11) 式による  $I_J(T)$  の  
計算結果と実験結果との  
比較。

以上の放物形粒界ポテンシャルモデルによる解析結果から結論されるBJJの特徴をまとめると以下ようになる。

- (1) BJJの放物形粒界ポテンシャル障壁は、両側がSN sandwich構造で構成された近接効果形ジョセフソン接合モデルによってよく表現できる。
- (2) Bi組成 $x$ が小さいほど障壁両側のN層は厚くなり近接効果は顕著になる。
- (3) Bi組成 $x$ が小さいほど障壁高さは低くなる。

次節では以上のような粒界ポテンシャル障壁の成因をBiイオンに由来するBPBの表面準位と関連して議論する。

#### 7.5.2 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>の表面準位

粒界ポテンシャル障壁の近傍に低い $T_c$ の層が存在しているということはBPBの粒界近傍（あるいは表面層）においてBiイオンの価数がバルクの値より偏っていることによると考えることができる。第6章および7.3節において述べたようにBi<sup>3+</sup>イオンは6s電子が2個局在している状態に対応する。そのため、Bi<sup>3+</sup>イオン近傍ではクーロン反発力により局所的に電子濃度が減少していると考えられる。これが障壁両側の低い $T_c$ 層の主たる成因である。Bi<sup>5+</sup>イオンはペロブスカイト結晶構造中でのみ比較的安定であるが、表面付近では酸素雰囲気により容易にBi<sup>3+</sup>になっていることが予想される。このようなBPBの表面においては、 $x$ が小さい時（ $x < 0.25$ ）には、 $x = 0.3$ の場合よりも酸素雰囲気が内部深くまでBiイオンの価数に影響を与えていると考えられる。これは7.5.1節の帰結である。別の表現をとれば表面領域に沿ってBi<sup>3+</sup>の列が多く形成されると酸素雰囲気はそれ以上内部まで影響を及ぼしにくくなるということである。

以上はBPBの表面状態の概念的な説明である。表面状態の電子構造的な観点から以上述べたBJJの近接効果とそのBi組成依存性を説明するために以下に述べるような表面状態のモデルをとりあげる。このモデルはBiに付随する電子状態に関するものであり、BPBにおける多くの実験事実が示すところの弱い局在描像に立脚しているものである。

- (1) Bi<sup>3+</sup> (Bi 6s)の電子準位は結晶粒の内部よりも表面においてかなり低いエネルギー状態に位置している。この仮定はペロブスカイト構造のBサイトにおいてBi<sup>5+</sup>が安定で、粒界近傍では不安定であるという考えに立脚している。
- (2) 電子が捕縛される表面電子準位はBi<sup>3+</sup> (Bi 6s)に由来するものであり、したがって表面準位密度はBi量に依存する。

図7.19はこのモデルを概念的に図示したものである。図中Bi 6sレベルは表面からの距離

の関数として変化しており、表面では低く内部ではフェルミレベル付近かあるいはわずかに上に位置している。内部の  $\text{Bi}^{3+}$  イオンが存在しうることを表すためである。酸素欠陥は  $\text{Bi}^{3+}$  レベルを低くする傾向があり、その近辺でポテンシャルの局所的な変化を形成する。酸素の拡散は粒界においては容易であり酸素欠陥も生じやすくこのようなポテンシャルの局所的変化は粒界部分に集中する。

図 7.19 において表面準位が占められた時、境界部分に電荷が集中して化学ポテンシャルがシフトするため、バンドが曲げられ、境界にポテンシャル障壁が形成される。図 7.19 の(a)と(b)は Bi 組成  $x$  が大きい場合 ( $x = 0.3$ )、(c)と(d)は  $x$  が小さい場合 ( $x = 0.2$ ) を対照的に表した。両者の相違は表面における  $\text{Bi}^{3+}$  レベルの位置である。その由来は表面状態密度の差であり、したがって Bi 濃度の小さい(c)と(d)においては表面における電荷集中も小さく化学ポテンシャルのシフト量も小さくなる。図中(b)と(d)において、粒界付近  $\text{Bi}^{3+}$  レベルがフェルミレベルより低くかつ伝導帯より高くなる部分が生じることがわかる。この領域の幅は Bi 量に依存し  $x$  が小さいほど広くなる傾向がある。この領域では Bi イオンは 3 価になりしたがって対ポテンシャル  $\Delta$  も小さくなり、前節で述べた低い  $T_c$  層に相当することになる。この領域が存在するということによって BJJ における  $x$  に依存した近接効果が説明される。

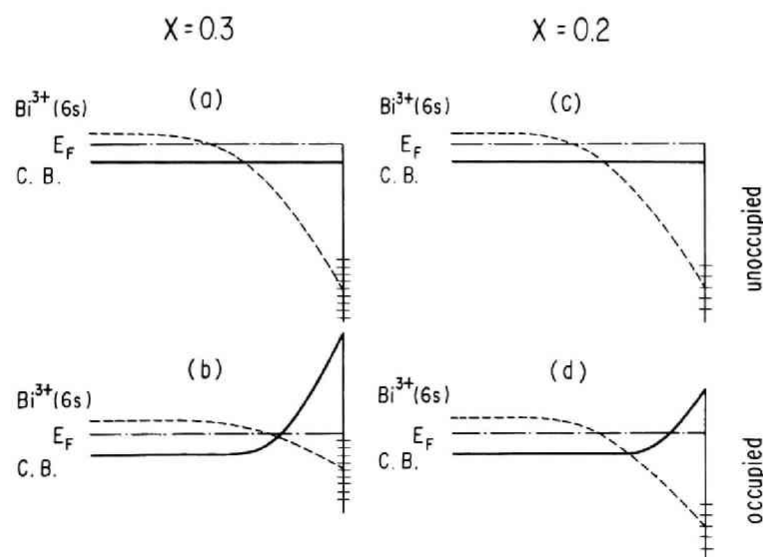


図 7.19 BJJ の近接効果およびその  $x$  依存性を説明するためのBPB 表面電子構造の模式図。



## 7.6 まとめ

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  多結晶薄膜における粒界ジョセフソン接合に関して以下のことを明らかにした。

- (1) BPB の結晶粒界で、BPB の表面ポテンシャル障壁を障壁層とするトンネル形ジョセフソン接合が必ず形成される。
- (2) ポテンシャル障壁の高さは  $x$  が小さいほど低く、したがって最大ジョセフソン電流も  $x$  が小さいほど大きい傾向がある。
- (3) 粒界ジョセフソン接合は近接効果接合となっている。その特性は Mc Millan の理論によってよく説明できる。 $x$  が小さいほど近接効果は強くなる傾向を有する。
- (4) 粒界ジョセフソン接合の障壁層形成には BPB 表面における酸素欠陥とそれに伴う  $\text{Bi}^{3+}$  列の生成が主な成因である。
- (5) BPB の多結晶薄膜は粒径（平均 200 nm）の間隔の二次元ジョセフソン接合アレイを形成しておりジョセフソン接合は平行で基板に対し垂直な配列となっている。

以上述べた BPB における粒界ジョセフソン接合の存在は、将来の単結晶 BPB による電子構造解明のための物理測定においても表面状態の強い影響を必ず考慮する必要があることを意味している。

## 第 8 章 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜のデバイスへの応用

### 8.1 はじめに

BPB 超伝導薄膜を利用する超伝導デバイスとしては、ジョセフソン接合素子が考えられるが、鉛合金を用いたジョセフソン素子製作プロセスをそのまま BPB 薄膜に用いることには困難が伴う。その理由の一つには、BPB が酸化物であるために、表面酸化による障壁層形成ができず、異種障壁層を形成する必要があること、また、BPB 超伝導薄膜製作の際に、約  $600^\circ\text{C}$  における熱処理や、単結晶薄膜製作時における約  $700^\circ\text{C}$  の基板温度など高温処理が必要になることがあげられる。以上述べたような技術的問題は現在検討を重ねているところである。

一方、BPB 多結晶薄膜の結晶粒界には粒界ジョセフソン接合 (BJJ) が形成されるため、BPB 薄膜自体をジョセフソン接合素子とするデバイス応用が考えられる。本章ではその応用例についてとりあげる。BPB 薄膜の粒界ジョセフソン接合は、人為的に形成されたジョセフソン接合素子とは異なり、接合が全ての粒界に存在し、かつ接合間隔が平均粒径約  $2000\text{ \AA}$  であることから、二次元ジョセフソン接合アレイとしての性質を有する。そのため、通常のジョセフソン接合としての性質以外に、二次元ジョセフソン接合アレイとしての性質も考慮する必要がある。8.2 節では、BPB 薄膜における二次元ジョセフソン接合アレイとしての特徴について述べる。8.3 節以降ではこの二次元ジョセフソン接合アレイである BPB 薄膜を用いた極低温素子への応用について述べるとともに明らかにされた問題点についてまとめる。

### 8.2 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 薄膜と二次元網状配列ジョセフソン接合

第 7 章で詳述したように BPB 多結晶薄膜の結晶粒界には必ず粒界ジョセフソン接合 (BJJ) が形成されている。したがって BPB 多結晶薄膜は二次元ジョセフソン接合アレイとみなすことができる。この二次元配列を構成するジョセフソン接合は BJJ であり、したがって接合間隔は平均粒径の約  $2000\text{ \AA}$  で、かつ接合面は基板にほぼ垂直に配列されている。二次元ジョセフソン接合アレイとして、デバイスへの応用を念頭においた場合、デバイスの特性を理想的なものとするためにはアレイを構成する個々の BJJ がアレイ全体にわたって均一であることが必要である。この均一性には配置上での幾何学的均一性と、最大ジョセフソン電流  $I_J$  などの

BJJ の電気的特性の均一性が含まれる。二次元ジョセフソン接合アレイの均一性の評価としては次のDavidson と Tsuei<sup>159)</sup> の実験が参考になる。

Davidson と Tsuei は鉛合金による  $2.5\ \mu\text{m}$  角のジョセフソン接合による  $60\times 120$  個の二次元ジョセフソン接合アレイを形成し、形成直後の均一でかつ規則正しいジョセフソンアレイと、これにレーザービームで配線を切断して不規則性を導入した不均一不規則ジョセフソンアレイの  $I-V$  特性を比較測定し、不規則性が存在するとジョセフソンアレイとしての基本的な効果（たとえばコヒーレント動作）が急激に弱くなることを指摘している。そこでは規則的なジョセフソンアレイの場合には、 $I-V$  特性は、個々のジョセフソン接合特性の直列和として観察されるが、不規則なジョセフソンアレイでは乱れた  $I-V$  特性が観察されている。BPB 薄膜のジョセフソン接合アレイの均一性および規則性を評価するために、以上述べた基準を採用すれば、7.4 節の図 7.6 の BPB 薄膜 BJJ の  $I-V$  特性の実験結果は直列に接続されたジョセフソン接合の  $I-V$  特性であり、BPB 薄膜の BJJ は規則性が比較的良好な二次元ジョセフソンアレイとみなすことができることを意味している。

ジョセフソン接合アレイをデバイスとして用いる最大の利点は、アレイ中のジョセフソン接合がコヒーレント動作することによって大きな出力が得られることである。すなわち、電圧状態で周波数  $\omega = 2eV/\hbar$  の電流が流れているジョセフソン接合が  $n$  個ある場合、コヒーレント動作していない場合にはアレイの出力は 1 個の接合の出力の  $n$  倍でしかないが、コヒーレント動作した場合には  $n^2$  倍のパワーが得られる。<sup>160, 164)</sup> 接合間のコヒーレント動作を実現するためには、接合間にインダクタンスや抵抗を設ける方法<sup>161)</sup>や、接合間の準粒子拡散による方法<sup>162)</sup>がある。前者は最適回路定数を設計する必要があるかつ回路が複雑になるのに対し、後者は直接電流を流すことのみでコヒーレント動作が実現できる。ただし、準粒子拡散距離が短いために接合間距離が約  $2\ \mu\text{m}$  以内でなければならない。<sup>162, 163)</sup> 通常のフォトリソグラフ技術によるジョセフソン接合製造プロセスでこれを実現するのは容易ではないが、BPB 薄膜の BJJ においては接合間隔が平均約  $2000\ \text{\AA}$  であるので、上記の目的には非常に適しているといえる。

以上述べたように BPB 多結晶薄膜は通常の超伝導薄膜と同様のデバイス応用は困難であるが、二次元ジョセフソン接合アレイとして通常の超伝導薄膜では達成できないデバイス応用が可能である。以下においてそのような個々の応用例について述べる。

### 8.3 十字形構造スイッチング素子

BPB 薄膜におけるジョセフソン接合アレイの二次元性を考慮に入れると BPB 薄膜中にお

ける互いに直角な二方向電流間において相互作用の存在することが予想される。これを利用した素子が図 8.1 に示す十字形構造素子である。<sup>165)</sup> 素子製作は 7.2 節と同じフォトリソグラフ技術による方法を用いた。この素子では Y 方向の端子の電流  $I_y$  - 電圧  $V_y$  特性を観測しながら、X 方向に電流  $I_x$  を注入し、 $I_y - V_y$  特性を制御するという動作をさせる。十字形構造素子の動作は電極幅  $W_x$  と  $W_y$  の比で異なる。図 8.2 は  $W_x = 20 \mu\text{m}$ ,  $W_y = 5 \mu\text{m}$  で  $W_y < W_x$  の場合である。 $I_x$  を増加してゆくと、ある臨界値までは、 $I_y - V_y$  特性は  $I_x$  を注入しない時と変わらないが、臨界値（図 8.2 の場合は  $340 \mu\text{A}$ ）を越すと、 $I_y - V_y$  特性全体が電圧の正の方向にギャップ電圧分（すなわち  $2d/e$  で約  $2 \text{mV}$ ）だけシフトする形の電圧スイッチングを起こす。注入電流をさらに増加すると第二の臨界値（ $580 \mu\text{A}$  よりやや大きい）以上で第二の電圧シフトを起こす。注入電流の増加に伴うこの整数次の電圧シフトは 4～5 次まで観測できるがそれ以上では不安定になる。この状態から、 $I_x$  を減少させると  $I_y - V_y$  特性は、 $I_x$  を増加して電圧シフトした時の  $I_x$  値よりも小さい値で、すなわちヒステリシスを有して、最初の状態（図 8.2 の(a)）にもどる。注入電流の極性を逆にした場合には逆の方向に電圧シフトが生じる。

図 8.3 は  $I_x$  を注入した場合の Y 方向の発生電圧  $V_y$  と  $I_x$  の関係を示す。

このように、十字形構造素子においては、注入電流と直角方向に電圧発生が観察されるとともに、図 8.2 (b) および (c) において見られるように有限電圧下において零抵抗電流が正負両方向に流れるという現象が観測される。この現象は現在まだ完全には解明されていない。基本的には接合間隔が非常に小さい場合の二次元ジョセフソン接合アレイ中の接合間の相互作用であるということが出来る。図 8.4 はその動作を説明するための模式図である。 $I_x$  が臨界値を超えている場合には、十字形構造素子の交差部における対角線に沿って電圧状態の BJJ の列が生じる（図 8.4 の黒い部分の列であらわす）。電圧状態の接合からは  $\omega = 2eV/\hbar$  の周波数の電磁波が放出され、この電磁波と二次元ジョセフソン接合アレイが相互作用することにより上記の現象が出現したものと考えられる。すなわち、交流ジョセフソン効果により、照射電磁波の周波数に対応する電圧の整数倍の電圧において正負両方向にジョセフソン電流が流れる。Niemeyer ら<sup>31)</sup> は一次元ジョセフソン接合アレイに電磁波を照射することにより、極めて類似の現象を観測している。

以上は図 8.1 において  $W_x > W_y$  の場合であるが、 $W_x < W_y$  の場合には図 8.2 におけるような電圧シフトは観測されずに正負両方向の 0 抵抗電流のみが観察される。

十字形構造素子の応用としてはスイッチング素子、定電圧電源、電圧標準素子等が考えられる。

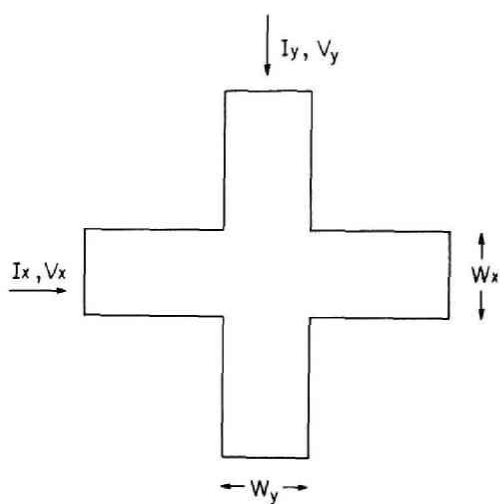


図 8.1 十字形構造素子の形状

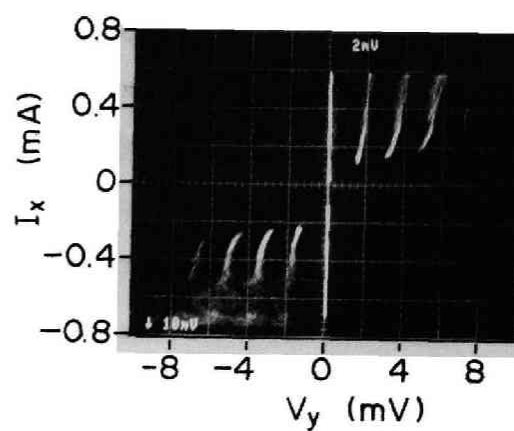


図 8.3  $I_y$  注入による  $Y$  方向の発生電圧  $V_y$  と  $I_x$  の関係

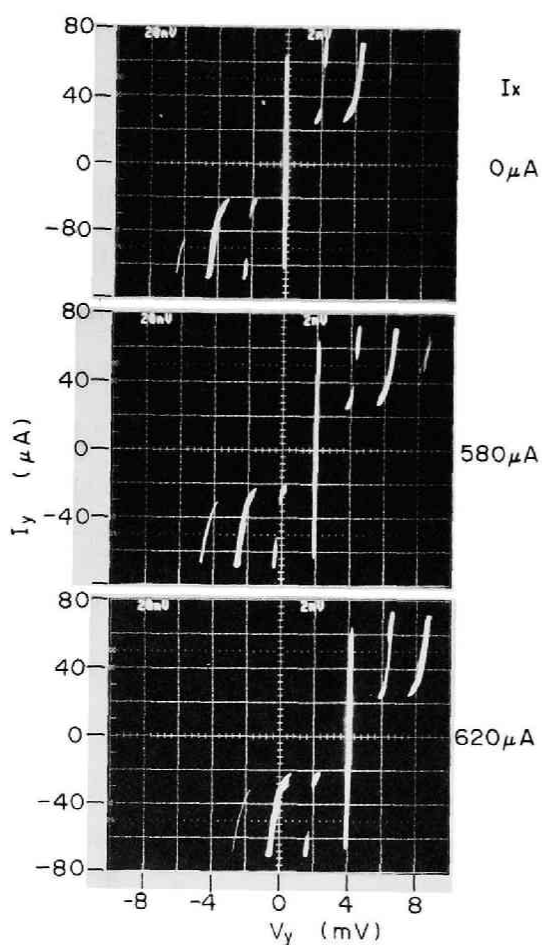


図 8.2 十字形構造素子における電圧スイッチング効果 ( $W_x = 20 \mu m$ ,  $W_y = 5 \mu m$  の場合)

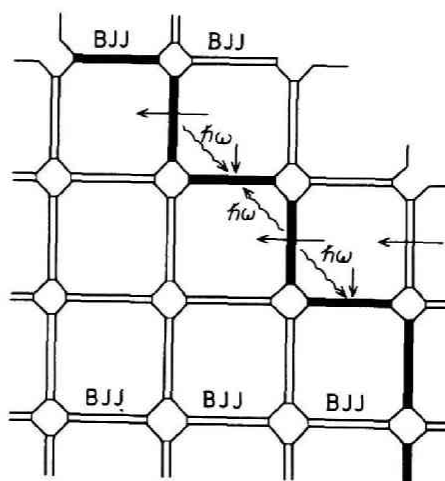


図 8.4 BPB 薄膜二次元ジョセフソンアレイの模式図と相互作用, 黒い部分は電圧状態の BJJ を示す。

## 8.4 三端子構造素子

図 8.5 は粒界ジョセフソン接合を有するBPB 薄膜による三端子構造素子で通常のジョセフソン接合による電流注入形論理素子<sup>167)</sup>と同様の機能を期待したものである。電流注入形論理素子の場合には、接合の最大ジョセフソン電流値が重要なパラメータとなるが、BPB 薄膜の場合には最大ジョセフソン電流は薄膜のパターンの幅で決定されるために、パターンを適当に形成すれば同じ機能が実現できる。図 8.5 (a)では、配線に相当する部分はパターンの幅を広く、ジョセフソン接合に相当する部分はパターンの幅を狭くしており、その等価回路は図 8.5 (b)に示す通りである。この三端子構造素子の動作特性を図 8.6 に示す。図で破線で囲んだ部分は 8.3 節で述べた電圧シフト効果が電圧スイッチングと同時に現れる領域である。

三端子構造素子の特長として、回路製作はBPB 薄膜のパターンを形成することと、抵抗を接続することのみであり、通常のジョセフソン接合の論理回路と比較して製作が簡単なことがあげられる。しかしながら、図 8.6 からわかるように、素子の利得 ( $-d I_g / d I_c$ ) は約 1 と小さいことから動作マージンが十分ではなく、大規模集積回路への応用には不十分である。

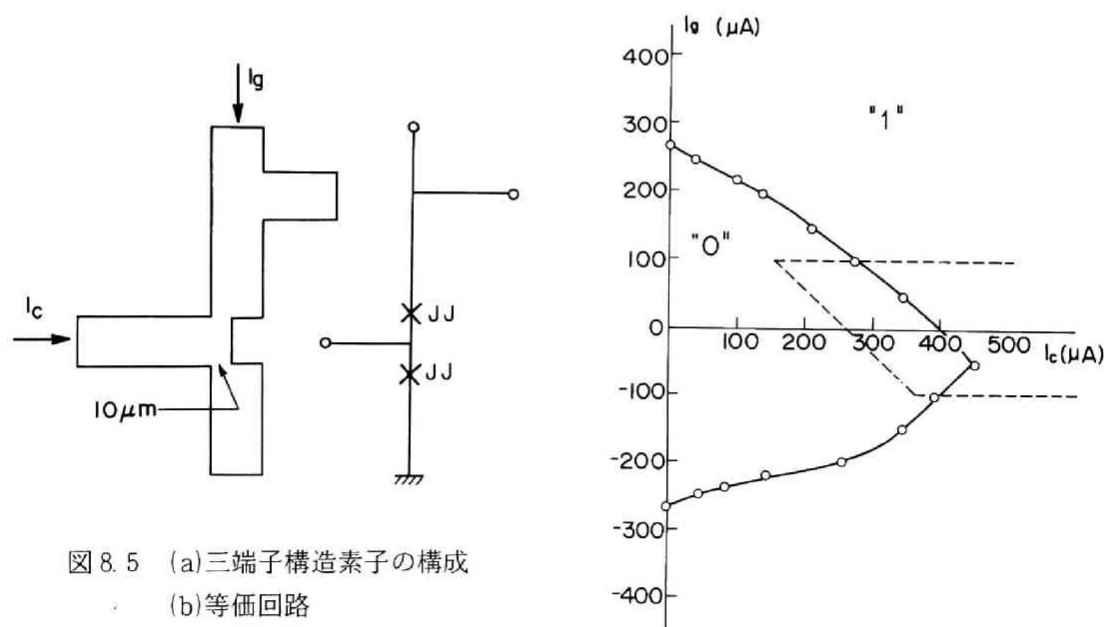


図 8.5 (a)三端子構造素子の構成  
(b)等価回路

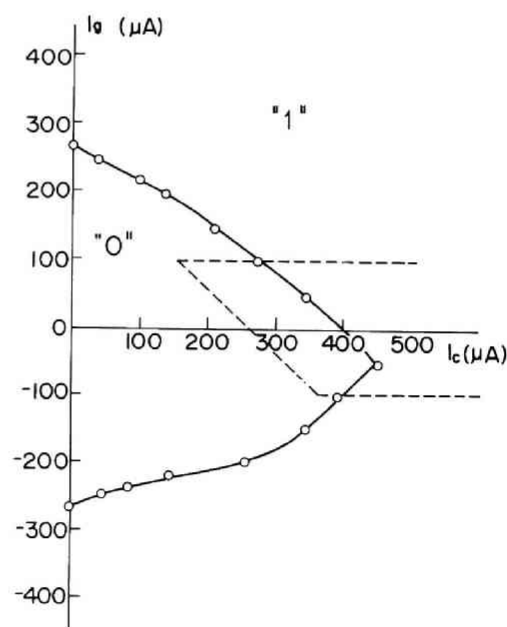


図 8.6 BPB 薄膜による三端子構造素子の動作閾値特性。  
破線で囲まれた部分は電圧シフト効果を伴う領域を示す。

## 8.5 電磁波結合素子

8.3 節において触れたように、電圧状態のジョセフソン接合からの電磁波  $\hbar\omega = 2eV$  の輻射および電磁波のジョセフソン接合による検出は、ジョセフソン接合アレイを用いることにより効率が改善される。したがって、一方の電極を電磁波放出用電極（エミッタ）とし他方を電磁波検出用電極（レシーバ）とする構成によるスイッチング素子が可能である。<sup>168)</sup> 図 8.7 は BPB 薄膜を用いたこの電磁波結合素子の構成図である。

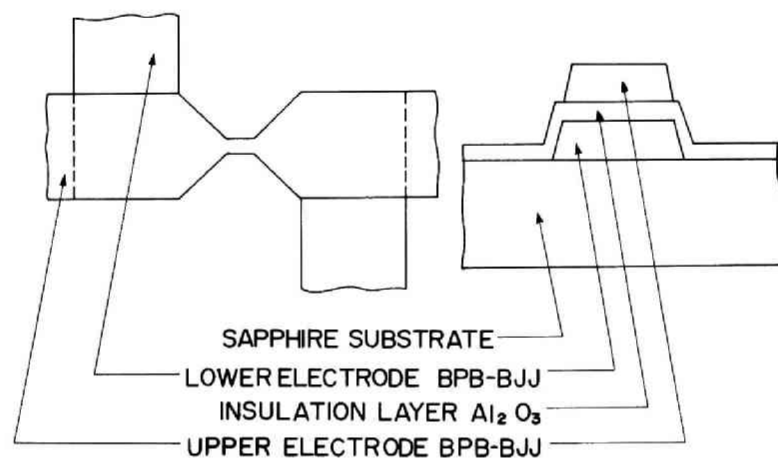


図 8.7 電磁波結合素子の構成、パターンと断面

素子製作工程は、BPB 薄膜の上に AZ 1350 J を塗布後リフトオフ用にパターン露光，その後  $Al_2O_3$  絶縁膜をスパッタし， $400^{\circ}C$  酸素雰囲気中で 4 時間加熱して  $Al_2O_3$  絶縁膜パターンをドライリフトオフにより形成し，その上に同様に BPB 多結晶薄膜を形成するという各工程からなる。図 8.8 は電磁波結合素子の動作を示している。図 8.8 (a) はエミッタに電流を注入しない場合の特性であり，(b)(c) はエミッタに電流を注入した場合のレシーバの  $I-V$  特性である。電磁波結合素子の著しい特徴は，レシーバにスパイク状の電圧発生が見られることである。この電圧発生はエミッタへの注入電流  $I_{inj}$  を増加してゆくとレシーバの  $I-V$  特性における高次の電圧ステップから開始する。たとえば， $I_{inj} = 0.8 \text{ mA}$  の時，30 次以下の電圧ステップでは電圧発生が認められないが，30 以上の電圧ステップ上では図 8.8 (b)(c) と同様の電圧ステップが観測される。さらに  $I_{inj}$  を増加すると 3 次，2 次と電圧発生する電圧ステップは低次に移行し， $I_{inj} = 1.6 \text{ mA}$  以上では 0 次のジョセフソン電流状態においても電圧発生が観測されるようになる。図 8.9 は各電圧ステップにおける発生電圧の大きさと注入電流  $I_{inj}$  の関係

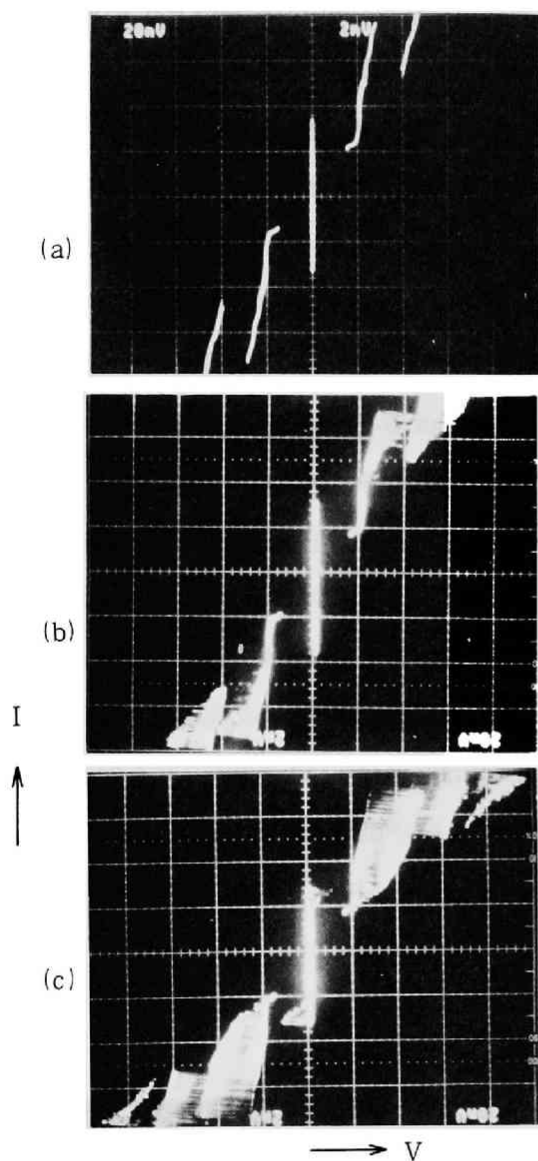


図 8.8 電磁波結合素子の動作特性

- (a)  $I_{inj} = 0 \text{ mA}$ , (b)  $I_{inj} = 1.2 \text{ mA}$   
(c)  $I_{inj} = 1.6 \text{ mA}$

を示している。これから電圧発生は高次のステップから生ずること、電圧発生には  $I_{inj}$  に閾値が存在し、それ以上で発生電圧は急激に立上り、かつ急速にギャップ電圧値  $2\Delta/\epsilon$  値へ飽和することがわかる。これらの結果を総合すると、電磁波の検出は電圧状態の接合が多くなった状態で、電磁波を受けることにより、各接合がフェイズロックされてコヒーレント動作する場合に最も感度が良くなるということがわかる。

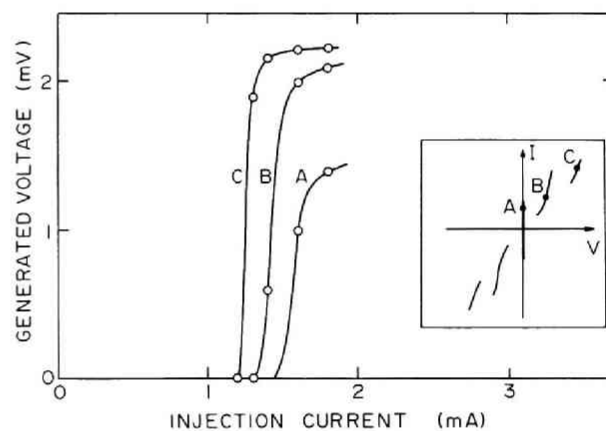


図 8.9 各ステップにおける発生電圧と注入電流の関係



図8.10はレーザの  $I-V$  特性がウィークリンク特性の場合の、電磁波結合による  $I-V$  特性の変化を示している。同じようにたくさんの電圧発生がみられるが、発生電圧は飽和せずかつ検出感度も良くなっている。図8.11は図8.9の第1電圧ステップにおける発生電圧の時間依存性で、発生電圧の持続時間は15～20 msec であり、長時間の安定性を有していないことがわかる。また、電圧発生はほぼ周期的であることもわかる。

以上述べたように、電磁波結合素子の現象により、ジョセフソン接合間の電磁波放出および検出効果さらにコヒーレント状態における以上の効果の顕著化を基本的に確認することができた。しかしながら、デバイスとしての動作特性の観点から考えると、動作利点がないことおよび安定性に欠けるという欠点を有する。一方、この電磁波結合素子には入出力分離が完全であるという利点もある。デバイスとしての動作を向上させるためには、上記の欠点をなくする必要がある。この欠点の原因としてはBJJがBPB薄膜のすべての部分に存在することがあげられる。すなわち、エミッタに電流を注入して電圧状態にする必要のある部分は図8.7のくびれの部分だけであるが、実際にはその部分以外のBJJも電圧状態になるために余分のパワーを消費しているからである。したがって、これを解決するには必要な部分のみにBJJを形成すれば良い。また、発生電圧の不安定性は、接合間のコヒーレント動作の持続時間が短いことである。その原因としては、BJJによる二次元ジョセフソンアレイには、不均一性不規則性がかなり残っているためと考えられる。

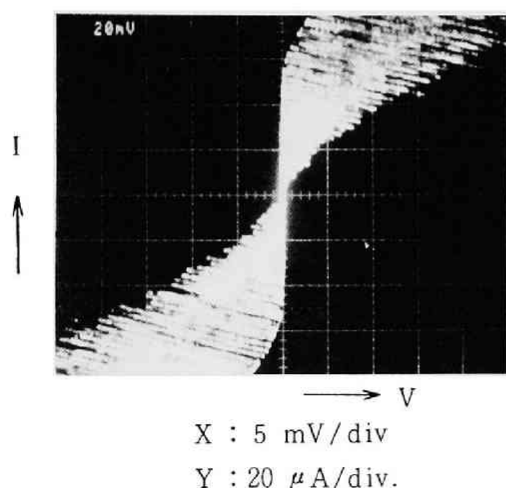


図8.10 レーザの  $I-V$  特性がウィークリンク  
形の特性を有する場合の発生電圧  
H: 5mV/div, V: 20  $\mu$ A/div

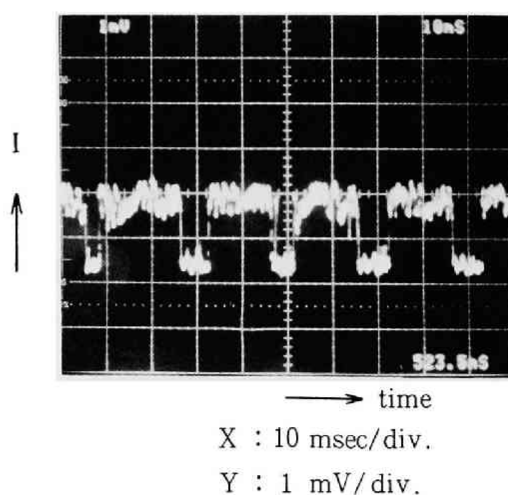


図8.11 発生電圧の持続時間。  
図8.9の第1電圧ステップにおける  
発生電圧の場合。  
H: 10 msec/div, V: 1mV/div

## 8.6 まとめ

BPB 多結晶薄膜における粒界ジョセフソン接合からなる二次元ジョセフソン接合アレイを利用することにより、新しい形態の極低温デバイスを数種提案した。ここで提案したデバイスの動作特性は不十分な点が多く、実用には今後の改良検討を必要とするが、そこで得られた種々の効果および現象は新しいものであり、将来の新しい超伝導デバイスの原形となりうるものである。以下にその特徴をまとめる。

- (1) BPB 結晶薄膜は二次元ジョセフソン接合アレイと等価であり、均一性、および規則性にすぐれている。接合間隔が平均約  $2000 \text{ \AA}$  と小さいために、準粒子拡散によるジョセフソンアレイのコヒーレント動作を実現することが可能である。
- (2) 十字形構造素子において、直交電流間の相互作用による電圧スイッチング効果、有限電圧下における両方向ゼロ抵抗電流を実現した。また、三端子構造においても電圧スイッチング効果を確認した。
- (3) 電磁波結合素子において、二次元ジョセフソン接合アレイから電磁波の輻射とその電磁波による対向二次元ジョセフソン接合アレイでの電圧発生を確認した。

## 第 9 章 結 論

本論文はペロブスカイト形結晶構造を有する酸化物超伝導体  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  の薄膜製作とその基礎的性質について明らかにしたものである。 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  における超伝導性の組成依存性、高周波スパッタ法による  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  薄膜の製法、単結晶薄膜の製法およびこれらの薄膜の電気性質、光学的性質、超伝導性、ならびに粒界ジョセフソン接合とその応用に関する本研究の結果を以下に要約する。

- (1)  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  の Ba サイトに Sr を置換した場合、格子定数は減少して  $T_c$  は低下し 30 % 以上で超伝導性を失う。また、A サイトを Rb または Cs で置換した場合 10 % 以内までは超伝導性に大きな影響をおよぼさないなど、A サイトの置換に関しては著しい置換効果は見られないことを明らかにした。
- (2)  $\text{BaPbO}_3 - \text{SrPbO}_3 - \text{BaBiO}_3$  はペロブスカイト形の  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  系の固溶系を形成し、 $0.05 < x < 0.35$ ,  $y < 0.4$  の広い組成範囲で超伝導を示すことがわかった。
- (3) 高周波二極スパッタ法による  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  薄膜の堆積過程において、膜中から、Pb, Bi が著しく欠乏し易いことがわかった。また、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  薄膜形成において、スパッタ時の酸素分圧の高いことが、薄膜の結晶性、組成、電気的性質、超伝導性、を良くするための重要な条件であることがわかった。また、薄膜の化学量論組成は  $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)_{1.5}\text{O}_4$  で示される (Pb, Bi) 過剰ターゲットを用いることにより達成されることがわかった。薄膜を酸素および酸化鉛雰囲気中で熱処理することにより  $T_c$  が約 9 K の超伝導薄膜が得られることを明らかにした。
- (4) マグネトロンスパッタ法により  $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板上に基板温度約  $700^\circ\text{C}$  においてエピタキシャル成長による  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  単結晶薄膜の製作を実現した。この単結晶薄膜は熱処理なしで超伝導を示し  $T_c$  は約 10 K、臨界電流密度約  $2.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  であった。
- (5)  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  多結晶薄膜の結晶粒界には、低キャリア濃度と特有の表面準位による粒界ポテンシャル障壁のために必ず粒界ジョセフソン接合が形成されることを明らかにした。また、この粒界ジョセフソン接合の特性に関して、Bi 濃度に依存する近接効果が存在することを明らかにした。

- (6)  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  中の酸素欠陥は強い電子局在を引き起こし、 $\text{Bi}^{3+}$  という形のバイポロンを形成し、超伝導性を低下することを明らかにした。また、このモデルにより、酸素欠陥濃度が  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  系における金属半導体転移を支配する要因であることを明らかにした。
- (7)  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  多結晶薄膜は二次元ジョセフソン接合アレイと等価であることを示し、これを用いて十字形構造素子、三端子構造素子、電磁波結合素子を考案し、電圧スイッチング効果などの基本動作を確認した。この基本動作には、有限電圧下における両方向ゼロ抵抗電流効果や、接合間のコヒーレント動作による電磁波輻射とその電磁波照射による電圧発生など二次元ジョセフソンアレイにおける新しい現象が含まれていることを明らかにした。

## 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、京都大学工学部電子工学科川端昭教授、ならびに京都大学工学部電気工学第二学科松波弘之教授には、一方ならぬ御指導と御教示を賜わり、また本論文の内見をして頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

本研究を行う機会を与えて頂いた前茨城電気通信研究所新関暢一所長（当時部品材料研究部長）に心より感謝致します。また、本研究遂行中、絶えず御勉強頂きました前部品材料研究部松山謙太郎部長、複合部品研究部高田久夫部長、基幹材料研究部岩崎裕部長、物性基礎研究部本村達也統括調査役ならびに基幹材料研究部片山祐三統括調査役に感謝致します。

本研究は茨城電気通信研究所村上敏明研究専門調査役の絶えまざる御教示と御指導によって達せられたものであります。ここに心から感射申し上げます。

本研究開始当初より御尽力、御指導下された基幹材料研究部稲村隆弘調査役に心より感謝致します。また、複合部品研究部山路昭彦記憶部品研究室長、茨城電気通信研究所企画管理室真鍋豊孝統括調査役、基幹材料研究部高橋志郎無機材料研究室長ならびに五十嵐賢金属材料研究室長には多大な御指導御鞭達を賜わりました。深く感射致します。

本研究遂行中において、有益な御討論を頂きかつ多くの実験に御協力して頂きました複合部品研究部光ファイバ研究室榎本陽一研究専門調査員に深く感謝の意を表します。また無機材料研究室日高義和研究主任、森脇和幸研究主任には多くの実験に御協力を頂きました。光材料研究室勝井明憲研究専門調査役、自動化システム研究室伊藤稔研究専門調査員ならびに金属材料研究室大飼隆研究専門調査員には有益な御教示を頂きました。ここに深謝致します。

本研究遂行にあたっては、無機材料研究室の諸兄をはじめとして多くの方々に御討論と御協力を頂きました。厚木電気通信研究所久保衆吾研究専門調査員、黒田研一研究専門調査員には超伝導とジョセフソン素子に関して有益な御討論を頂きました。武蔵野電気通信研究所本間中八郎研究専門調査役には分析に関して多くの御協力を頂きました。ここに謹んで謝意を表します。

## 付録 XFAによるBPB薄膜の組成分析

多元系物質薄膜の組成分析にXFAは極めて有効であり、最適な成膜条件、スパッタターゲットの最適組成判断のための重要なデータとなる。ここで注意すべきことは被測定元素間の特性X線の再吸収によるマトリックス効果のため強度比が膜厚に依存し、そのため検量線の補正が必要なことである。ここでは酸化物超伝導体BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BPB)のスパッタ薄膜を分析例として説明する。以下  $I_i$ : X線強度,  $\mu_{ij}$ : 吸収係数 (cm<sup>2</sup>/g),  $\rho_i$  (g/cm<sup>3</sup>),  $\eta_i$ : 蛍光X線発光係数で添字  $i = 0 \sim 3$  はCr (一次X線源), Ba, Pb およびBiを示す。図A 1は薄膜深さ  $x$  における  $dx$  層からの蛍光X線の発生を示し,  $\theta_0$  と  $\theta_1$  はそれぞれ試料と入射X線, およびコリメータとのなす角度である。 $x+dx$  層について, 入射X線の強度  $I'_0$  は

$$I'_0 = I_0 \exp \left( - \sum_i \mu_{0i} \rho_i x \operatorname{cosec} \theta_0 \right)$$

である。 $I'_0$  を用いて  $x+dx$  層から発生する各元素の蛍光X線の膜から放出される強度  $I_i$  は,

$$I_i(x)dx = I'_0 \eta_i \exp \left( - \sum_j \mu_{ij} \rho_j x \operatorname{cosec} \theta_1 \right)$$

である。膜厚  $d$  の時の蛍光X線強度は積分して,

$$\begin{aligned} I_i &= \int_0^d I_i(x) dx \\ &= I_0 \eta_i \frac{1 - \exp \left[ \left\{ - \sum_j \mu_{0j} \rho_j \operatorname{cosec} \theta_0 - \sum_j \mu_{ij} \rho_j \operatorname{cosec} \theta_1 \right\} d \right]}{\sum_j \mu_{0j} \rho_j \operatorname{cosec} \theta_0 + \sum_j \mu_{ij} \rho_j \operatorname{cosec} \theta_1} \quad (\text{A } 1) \end{aligned}$$

となる。したがって  $d = \infty$  の時の強度比を  $R_{iL}$  とすると, 膜厚  $d$  の時の補正強度比は次の式から求められる。

$$\frac{I_i}{I_L} = R_{iL} \frac{1 - \exp \left[ \left\{ - \left( \sum_j \mu_{0j} \rho_j \right) \operatorname{cosec} \theta_0 - \left( \sum_j \mu_{ij} \rho_j \right) \operatorname{cosec} \theta_1 \right\} d \right]}{1 - \exp \left[ \left\{ - \left( \sum_j \mu_{0j} \rho_j \right) \operatorname{cosec} \theta_0 - \left( \sum_j \mu_{Lj} \rho_j \right) \operatorname{cosec} \theta_1 \right\} d \right]} \quad (\text{A } 2)$$

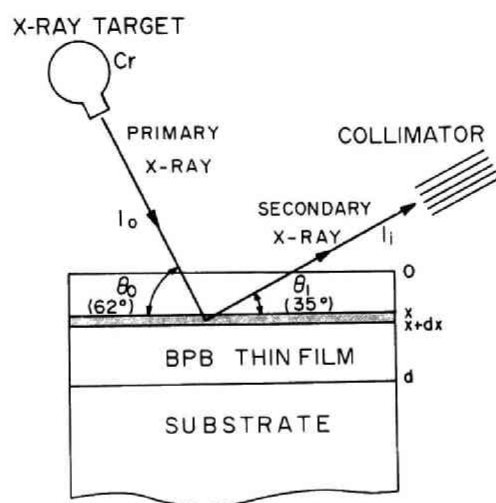
$$\text{ただし } R_{iL} = \frac{\eta_i}{\eta_0} \left( \frac{\sum_j \mu_{0j} \rho_j \operatorname{cosec} \theta_0 + \sum_j \mu_{Lj} \rho_j \operatorname{cosec} \theta_1}{\sum_j \mu_{0j} \rho_j \operatorname{cosec} \theta_0 + \sum_j \mu_{ij} \rho_j \operatorname{cosec} \theta_1} \right)$$

である。 $R_{i\ell}$  がバルクの場合の組成（即ち  $\rho_i$ ）と蛍光X線の強度比の関係であり、標準バルク試料から作られた検量線に対応する。（A 2）式の  $R_{i\ell}$  の係数が薄膜の場合の標準検量線からのずれ、即ち補正項を与える。計算のための具体的数値として、 $\mu_{ij}$  はX線ハンドブック等<sup>169)</sup>により、また  $\rho_i$  は格子定数、原子量、アボガドロ数等により求められる。

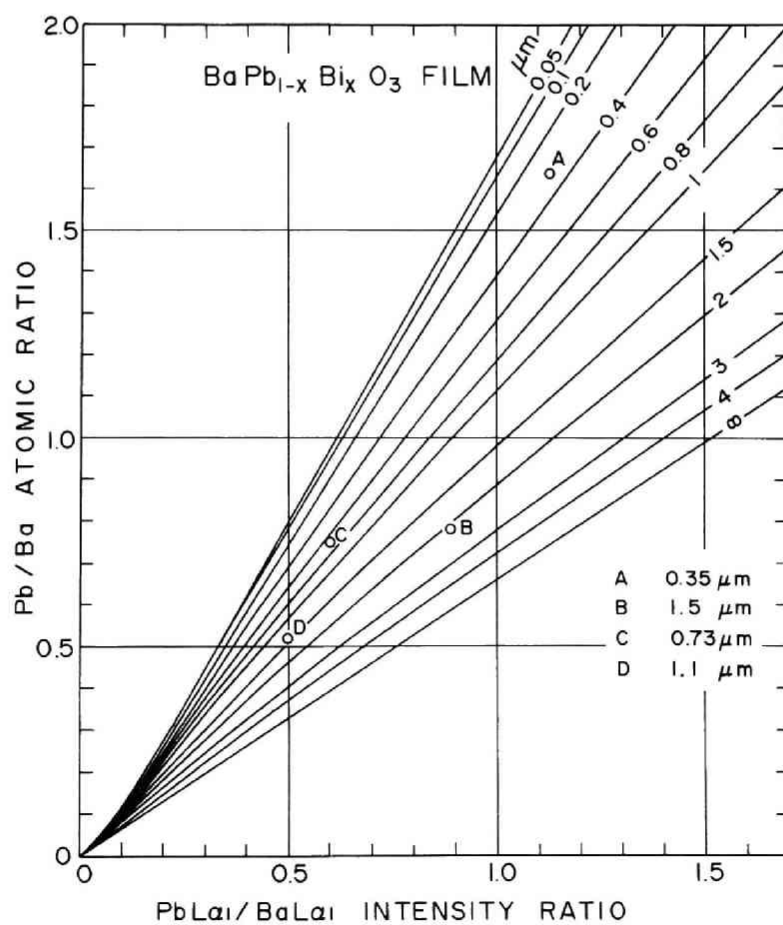
このような補正が必要となるのは  $\mu$  の元素間の差が大きい場合である。例えばBPB 薄膜の場合には  $\mu_{12} = 1140 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $\mu_{21} = 170 \text{ cm}^2/\text{g}$  と差が非常に大きく、バルクに対する検量線を用いると、薄膜の場合にはBaを過大評価してしまう。図A 2にはBPB 薄膜の場合の膜厚に対して補正した検量線群（A 2）式による数値計算結果、および実際のBPB 薄膜の原子吸光分析法で得られた組成を比較のために示す。この方法により、マトリックス効果を補正することで、 $\pm 5\%$ 以内の精度（原子吸光分析精度および膜厚測定誤差）で分析可能であることがわかる。

XFAによる薄膜の組成分析精度をさらに良くするためには、試料の膜厚を一定に保ち、膜厚分布の少ない試料を用いることである。また初歩的な事であるが、基板材料の中に被測定元素が含まれていないことを確認しておく必要がある。

最後に、元素の組合わせによっては上記の補正を必要としないものもある。例えばBPB 薄膜でのBi/Pb比検量線はバルクと殆んど同じである。ただ、XFAによる薄膜の組成分析の場合には上記のマトリックス効果を必ず念頭に置かなければならないということである。他の薄膜材料のXFA分析もここで述べたBPB 薄膜と同様である。



図A 1 蛍光X線強度計算のための模式図



図A 2 BPB スパッタ薄膜における膜厚補正検量線



## 文 献

- 1) H.K. Onnes, Acad. van Wetenschappen (Amsterdam) 14 113 (1911),  
C.G. Gorter, Rev. Mod. Phys. 36 1 (1964).
- 2) W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwiss. 21 787 (1933).
- 3) J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, "Theory of superconductivity", Phys. Rev. 108 1175 (1957).
- 4) B.D. Josephson, "Possible new effect in superconducting tunneling", Phys. Lett. 1 251 (1962)., B.D. Josephson, "Supercurrents through barriers", Adv. Phys. 14 419 (1965).
- 5) P.W. Anderson and J.M. Rowell, "Probable observation of the Josephson superconducting tunneling effect", Phys. Rev. Lett. 10 230 (1963).
- 6) B.S. Deaver, Jr., C.M. Falco, J.H. Harris, and S.A. Wolf (editors), "Future trends in superconductive electronics", (American Institute of Physics, 1978 New York).
- 7) J.W. Christian, F. Fairbrother, and Ch. J. Raub (editors), "On the physics and chemistry of solids", J. Less-Common Metals (special issue) 62 (1978).
- 8) R.A. Hair, "Superconducting materials: Ten years do make a difference", IEEE Trans. Mag. MAG-17 607 (1981).
- 9) 日本物理学会編「超伝導」(丸善 1979)
- 10) 電気学会クライオエレクトロニクス常置専門委員会編, 「ジョセフソン効果-基礎と応用」(電気学会 1978).
- 11) L. Solymer, "Superconductive tunneling and applications", (Chapman and Hall Ltd., London 1972).
- 12) A. Barone and G. Paterno, "Physics and application of the Josephson effect", (John Willey & Sons, New York 1982).
- 13) W. Anacker, "Josephson computer technology: An IBM research project", IBM J. Res. Dev. 24 107 (1980), and the articles in the same issue.
- 14) T.R. Gheewala, "Josephson-logic devices and circuits", IEEE Trans ED ED-27 1857 (1980).
- 15) W. Anacker, "Computing at 4 degrees Kelvin. Superconducting technology and unconventional packaging herald an era of ultrafast, ultrareliable computers", IEEE spectrum MAY 26 (1979).
- 16) A.L. Robinson, "IBM drops superconducting computer project - Problems with a high-speed memory chip would delay a Josephson junction

- computer long enough for semiconductors to catch up", *Science* 222 492 (1983).
- 17) J.H. Greiner, C.J. Kircher, S.P. Klepner, S.K. Lahiri, A.J. Warnecke, S. Basavaiah, E.T. Yen, J.M. Baker, R.R. Brosious, H.C.W. Huang, M. Murakami, and I. Ames, "Fabrication process for Josephson integrated circuits", *IBM J. Res. Dev.* 24 195 (1980).
  - 18) J.H. Greiner, "Josephson tunneling barriers by rf sputter etching in an oxygen plasma", *J. Appl. Phys.* 42 5151 (1971).
  - 19) J.H. Greiner, "Oxidation of lead films by rf sputter etching in an oxygen plasma", *J. Appl. Phys.* 45 32 (1974).
  - 20) J.V. Gates and S.S. Pei, "Comparison of temperature cycling stability of Pb-alloy Josephson junctions with various counter electrode materials", *IEEE Trans. Mag.* MAG-19 816 (1983).
  - 21) S.M. Faris, S.I. Raider, W.J. Gallagher, and R.E. Drake, "QUITERON", *IEEE Trans. Mag.* MAG-19 1293 (1983).
  - 22) H.D. Crane, "Neuristor - A novel device and system concept", *Proc. IRE* 50 2048 (1962).
  - 23) S.A. Reible and A.C. Scott, "Pulse propagation on a superconductive neuristor", *J. Appl. Phys.* 46 4935 (1975).
  - 24) K. Nakajima, Y. Onodera, and Y. Ogawa, "Logic design of Josephson network", *J. Appl. Phys.* 47 1620 (1976).
  - 25) K. Nakajima and Y. Onodera, "Logic design of Josephson network II", *J. Appl. Phys.* 49 2958 (1978).
  - 26) T.V. Rajeevakumar, "A soliton device", *IEEE Trans. Mag.* MAG-17 591 (1981).
  - 27) T.V. Rajeevakumar, "A Josephson vortex flow device", *Appl. Phys. Lett.* 39 439 (1981).
  - 28) A. Matsuda and H. Yoshikiyo, "Pulse response properties of Josephson transmission lines and their applications to logic circuits", *J. Appl. Phys.* 52 5727 (1981).
  - 29) T. Nagatsuma, K. Enpuku, F. Irie, and K. Yoshida, "Flux-flow type Josephson oscillator for millimeter and submillimeter wave region", *J. Appl. Phys.* 54 3302 (1983).
  - 30) R.L. Kautz and G. Costabile, "A Josephson voltage standard using a series array of 100 junctions", *IEEE Trans. Mag.* MAG-17 780 (1981).
  - 31) J. Niemeyer, J.H. Hinken and R.L. Kautz, "Microwave-induced constant voltage steps at one-volt from a series array of Josephson junctions", *Appl. Phys. Lett.* 45 478 (1984).

- 32) S.M. Faris, "Generation and measurement of ultrashort current pulses with Josephson devices", Appl. Phys. Lett. 36 1005 (1980).
- 33) D.B. Tuckerman, "A Josephson ultrahigh-resolution sampling system", Appl. Phys. Lett. 36 1008 (1980).
- 34) S. Sakai, H. Akoh, and H. Hayakawa, "Fluxon observation using a Josephson sampler", Jpn. J. Appl. Phys. 22 L479 (1983).
- 35) W.A. Little, "Possibility of synthesizing an organic superconductors", Phys. Rev. 134 A1416 (1964).
- 36) V.L. Ginzburg, "The problem of high temperature superconductivity", Contemp. Phys. 9 355 (1968).
- 37) V.L. Ginzburg and D.A. Kirzhnits, "High-temperature superconductivity", translated by A.K. Agyel, (Consultants Beaurau, New York and London, 1982).
- 38) W.L. McMillan, "Transition temperature of strong-coupled superconductors", Phys. Rev. 167 331 (1968).
- 39) G.C. Vezzoli and Bera, "High-pressure study of CuCl: Data on candidacy as high- $T_c$  superconductor", Phys. Rev. B 23 3022 (1981).
- 40) E. Brown, C.G. Homan, and R.K. MacGrone, "Flux exclusion in CdS at 77 K: Superconductivity at high temperatures ?", Phys. Rev. Lett. 45 478 (1980).
- 41) T. Ogushi, K. Obara, and T. Anayama, "Resistance anomaly of Nb-Si thin films", Jpn. J. Appl. Phys. 22 L523 (1983).
- 42) H. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J.L. Smith, "UBe<sub>13</sub>: unconventional superconductor", Phys. Rev. Lett. 50 1595 (1979).
- 43) F. Steglich, J. Aarts, C. Bredl, W. Lieke, D. Meshde, W. Frant, and H. Schafer, "Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>", Phys. Rev. Lett. 43 1892 (1979).
- 44) P.W. Anderson, "Structure of "triplet" superconductivity energy gap", Phys. Rev. B 30 4000 (1984).
- 45) A.W. Sleight, J.L. Gillson, and P.E. Bierstedt, "High temperature superconductivity in the BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system", Solid State Commun. 17 27 (1975).
- 46) T. Nitta, K. Nagase, S. Hayakawa, and Y. Iida, "Formation and properties of barium metaplumbate", J. Am. Ceramic Soc. 48 642 (1965).
- 47) R.D. Shannon and P.E. Bierstedt, "Single-crystal growth and electrical properties of BaPbO<sub>3</sub>", J. Am. Ceramic Soc. 53 635 (1970).
- 48) G. Thornton and A.J. Jacobson, "A powder neutron diffraction determination of the structure of BaPbO<sub>3</sub> at 4.2 K", Mat. Res. Bull.

- 11 837 (1976).
- 49) H. Ikushima and S. Hayakawa, "Electrical properties of BaPbO<sub>3</sub> ceramics", Solid State Electr. 9 921 (1966).
  - 50) V.V. Bogatko and Yu. N. Venevtsev, "Superconductivity of BaPbO<sub>3</sub>", Sov. Phys. Solid State 22 705 (1980).
  - 51) E.T. Shuvaeva and E.G. Fesenko, "Synthesis and structural studies of some perovskite which contain bismuth", Sov. Phys. Solid State 14 926 (1970).
  - 52) T. Nakamura, S. Kose, and T. Sato, "Paramagnetism and semiconductivity in a triclinic perovskite BaBiO<sub>3</sub>", J. Phys. Soc. Jpn. 31 1284 (1971).
  - 53) E.G. Fesenko, E.T. Shuvaeva, and Yu. I. Gol'tsov, "The phase transition in Ba<sub>2</sub>Bi<sup>5+</sup>Bi<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>", Sov. Phys. Solid State 17 362 (1972).
  - 54) J.Th.W.de Haar and G. Blasse, "Determination of the valency state of bismuth in BaBiO<sub>3</sub> by infrared spectroscopy", Solid State Commun. 12 727 (1973).
  - 55) D.E. Cox and A.W. Sleight, "Crystal structure of Ba<sub>2</sub>Bi<sup>3+</sup>Bi<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>", Solid State Commun. 19 969 (1976).
  - 56) Van R. Arpe und Hk. Muller-buschbaum, "Ein Beitrag zur Kristallchemie von BaBiO<sub>3</sub>", Z. anorg. allog. Chem. 434 73 (1977).
  - 57) D.E. Cox and A.W. Sleight, "Mixed-valent Ba<sub>2</sub>Bi<sup>3+</sup>Bi<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>: Structure and properties vs temperature", Acta. Cryst. B35 1 (1979).
  - 58) D.E. Cox and A.W. Sleight, "Structural studies of the BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system", in Proceedings of the Conference on Neutron Scattering, Gatlinberg, Tennessee, 1976, edited by R. Moon (Springfield, Va., 1976), p.45.
  - 59) L.A. Shebanov, V. Ya. Fritsberg, and A.P. Gaevskis, "Crystallographic properties and superconductivity of solid solutions of the BaBi<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> system", Phys. Stat. Solidi A77 369 (1983).
  - 60) Y. Khan, K. Nahm, M. Rosenberg, and H. Muller, "Superconductivity and semiconductor-metal phase transition in the system BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>", Phys. Stat. Solidi (A) 39 79 (1977).
  - 61) E.A. Protasov, S.V. Zaitsev-Zotov, Y. N. Venevtsev, and V.V. Bagatko, "Superconductivity of the BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> oxide system", Sov. Phys. Solid State 20 2028 (1978).
  - 62) D.P. Moiseev, S.K. Uvarova, and M.B. Fenik, "Hall emf and conductivity of the superconducting oxide system BaPbO<sub>3</sub>-BaBiO<sub>3</sub>", Sov. Phys. Solid State 23 1371 (1981).

- 63) T.D. Thanh, A. Koma, and S. Tanaka, "Superconductivity in the  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  system", Appl. Phys. 22 205 (1980).
- 64) L.R. Gilbert, R. Messier, and R. Roy, "Superconducting  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ceramic films prepared by RF sputtering", Thin Solid Films 54 129 (1978).
- 65) L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, "Electronic- and crystal structure effects on superconductivity in the  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  system", in Superconductivity in d- and f-band metals, edited by W. Buckel and W. Weber (Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1982), p.405.
- 66) L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, "Electronic- and crystal structure effects on superconductivity in the  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  system", Phys. Rev. B26 2686 (1982).
- 67) L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, "Electronic structure of  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", Phys. Rev. B28 4227 (1983).
- 68) C. Methfessel and S. Methfessel, "The irregular superconductivity of  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", in Superconductivity in d- and f-band metals, edited by W. Buckel and W. Weber (Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1982), p.393.
- 69) B. Batlogg, J.P. Remeika, R.C. Dynes, H. Barz, A.C. Cooper, and J.P. Garno, "Structural instabilities and superconductivity in single crystal  $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi})\text{O}_3$ , in Superconductivity in d- and f-band metals, edited by W. Buckel and W. Weber (Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1982), p.401.
- 70) M. Tinkham, Introduction to Superconductivity (McGraw-Hill Inc., New York 1975), p.34.
- 71) J.F. Schooley and W.R. Hosler, "Superconductivity in semiconducting  $\text{SrTiO}_3$ ", Phys. Rev. Lett. 12 474 (1964).
- 72) E. Ambler, J.H. Colwell, W.R. Hosler, and J.F. Schooley, "Magnetization and critical fields of superconducting  $\text{SrTiO}_3$ ", Phys. Rev. 148 280 (1966).
- 73) C.E. Methfessel, G.R. Stewart, B.T. Matthias, and C.K.N. Patel, "Why is there no bulk specific heat anomaly at the superconducting transition temperature of  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ?", Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77 6307 (1980).
- 74) M.K. Wu, R.L. Merg, S.Z. Huang, and C.W. Chu, "Superconductivity in  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  near the metal-semiconductor phase boundary under pressure", Phys. Rev. B24 4075 (1981).

- 75) T. Taní, T. Itoh, and S. Tanaka, "Seebeck effect in superconducting  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  system", J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) Supple. A p.309.
- 76) A.W. Sleight, "Newer superconductors", Chem. Tech. 6 468 (1976).
- 77) T.M. Rice and L. Sneddon, "Real-space and k-space electron pairing in  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", Phys. Rev. Lett. 47 689 (1981).
- 78) L. Sneddon and T.M. Rice, "Real space pairing of electrons and the transition to k-space pairing with application to the  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  alloy system", Physica 107B 661 (1981).
- 79) G.K. Wertheim, J.P. Remeika, and D.N.E. Buchanan, "Electronic structure of  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", Phys. Rev. B26 2120 (1982).
- 80) S. Tajima, K. Kitazawa, and S. Tanaka, "Effective mass of electrons in  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", Solid State Commun. 47 659 (1983).
- 81) B. Batlogg, "Superconductivity in crystals of  $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi})\text{O}_3$ ", Bull. Am. Phys. Soc. 28 300 (1983).
- 82) V.V. Bogatko and Yu. N. Venevtsev, "Dielectric properties and superconductivity of  $\text{BaPbO}_3(\text{I})$ - $\text{BaBiO}_3(\text{II})$  single crystals", Sov. Phys. Solid State 25 859 (1983).
- 83) A.P. Menushenkov, E.Q. Protasov, and E.V. Chubunova, "Influence of oxygen concentration on the superconducting properties of  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", Sov. Phys. Solid State 23 2155 (1981).
- 84) A.M. Gabovich, D.P. Moiseev, and A.S. Shpigel', "Thermodynamic properties of superconducting ceramics  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", J. Phys. C 15 L569 (1982).
- 85) A.M. Gabovich, D.P. Moiseev, and A.S. Shpigel', "Anomalous behavior of the thermodynamic properties of the superconducting ceramic  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", Sov. Phys. Solid State 24 1071 (1982).
- 86) S.V. Zaitsev-Zotov, E.A. Protasev, and O.A. Churkin, "Anomalous magneto-resistance in  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_{3-y}$ ", Sov. Phys. Solid state 24 1413 (1982).
- 87) S.K. Farrah, C.W. Kimball, T.F. Karlov, B.L. Stafford, and A.E. Dwight, "Mossbauer study of the superconducting perovskite  $\text{Ba}(\text{Sn},\text{Pb})_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", Bull. Am. Phys. Soc. 27 318 (1982).
- 88) N.A. Belous, A.M. Gabovich, I.V. Lezhnenko, D.P. Moiseev, V.M. Postnikov, and S.K. Ubarova, "Josephson effect in bulk solid state samples of superconducting ceramics  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", Phys. Lett. 92A 455 (1982).
- 89) D.J. McDowell, S.P. Taneja, A.E. Dwight, and C.W. Kimball, "Superconducting behavior of  $\text{BaPb}_{1-x}(\text{Bi},\text{Sn})_x\text{O}_3$ ", Bull. Am. Phys. Soc. 27

- 318 (1982).
- 90) C.W. Kimball, T.F. Karlof, A.E. Dwight, and J. Faber, "Phonon softening above  $T_c$  in superconducting  $BaPb_{0.67}Bi_{0.3}(^{119}Sn_{0.03})$ ", Bull. Am. Phys. Soc. 27 318 (1982).
  - 91) L.F. Mattheiss, "Plasma energies for  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ", Phys. Rev. B 28 6629 (1983).
  - 92) S.V. Zaitsev-Zotov, A.N. Martynyuk, and E.A. Protasov, "Superconductivity of  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  films prepared by laser evaporation method", Sov. Phys. Solid State 25 100 (1983).
  - 93) M.V. Plotnikova, S.I. Reiman, V.V. Bogatko, and Yu. N. Venevtsev, "Correlation between the isomer shift of the Mossbauer line and the superconducting transition temperature in the system  $BaPbO_3$ - $BaBiO_3$ ", Sov. Phys. Solid State, 25 1442 (1983).
  - 94) M. Sata, H. Fujishita, and S. Hoshino, "Specific heat anomaly of  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  at the superconducting transition", J. Phys. C 16 L417 (1983).
  - 95) S.V. Zaitsev-Zotov and E.A. Protasov, "Characteristics of the low-temperature conductivity of a superconducting ceramic  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  associated with its granular structure", Sov. Phys. Solid State 26 834 (1984).
  - 96) T. Ito, K. Kitazawa, and S. Tanaka, "Specific heat and superconductivity in  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ", J. Phys. Soc. Jpn. 53 2668 (1984).
  - 97) K. Kitazawa, A. Katsui, A. Toriumi, and S. Tanaka, "Normal and superconducting properties of single-crystalline  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ", Solid State Commun. 52 459 (1984).
  - 98) N.K. McGuire and O'Keefe, "Bond length and valences in  $BaBiO_3$ ", Solid State Commun. 52 433 (1984).
  - 99) L.R. Gilbert, R. Messier, and R. Roy, "Bulk crystalline  $BaPb_{3/4}Bi_{1/3}O_3$ : A ceramic superconductor", Met. Res. Bull. 17 467 (1982).
  - 100) M. Suzuki, T. Murakami, and T. Inamura, "Superconductivity in  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ ", Jpn. J. Appl. Phys. 19 L72 (1980).
  - 101) A. Katsui and M. Suzuki, "Single crystal growth of  $Ba(Pb,Bi)O_3$  from molten KCl solvent", Jpn. J. Appl. Phys. 21 L157 (1982).
  - 102) A. Katsui, "Single crystal growth of superconducting  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  from  $PbO_2$ - $Bi_2O_3$ - $BaPbO_3$  solution", Jpn. J. Appl. Phys. 21 L553 (1982).
  - 103) A. Katsui, Y. Hidaka, and H. Takagi, "Growth of superconducting



- Ba(Pb,Bi)O<sub>3</sub> crystals", J. Cryst. Growth. 66 228 (1984).
- 104) J.P. Remeika, B. Batlogg, F. DiSalvo, A.S. Cooper, and H. Barz, "Transport and magnetic properties of single crystal BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>", Bull. Am. Phys. Soc. 27 318 (1982).
  - 105) L.R. Gilbert, R. Messier, and S.V. Krishnaswamy, "Resputtering effect in Ba(Pb,Bi)O<sub>3</sub> perovskites", J. Vac. Sci. Tech. 17 389 (1980).
  - 106) S.V. Zaitsev-Zotov, A.N. Martynyuk, and E.A. Protasov, "Superconductivity of BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> films prepared by laser evaporation method", Sov. Phys. Solid State 25 184 (1983).
  - 107) R.E. Shannon, J. Solid State Chem. 3 184 (1971).
  - 108) M. Suzuki and T. Murakami, "Effect of substitution in perovskite-type oxide superconductor", Proc. 4th meeting on ferroelectric materials and their applications, Kyoto 1983, Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) Suppl. 22-2 p.57.
  - 109) M. Shimada, F. Kanamaru, and M. Koizumi, "Electrical behavior of BaM<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>(M<sup>4+</sup>:Mn,Co,Ni) under very high pressure, Solid State Commun. 18 1561 (1976).
  - 110) J. Seto and T. Van Duzer, "Supercurrent tunneling junctions with tellurium barriers", Appl. Phys. Lett. 19 488 (1971).
  - 111) I. Giaever, "Photosensitive tunneling and superconductivity", Phys. Rev. Lett. 20 1286 (1986).
  - 112) R.F. Voss and R.A. Webb, "Phase coherence in a weakly coupled array of 20000 Nb Josephson junctions", Phys. Rev. B 25 3446 (1982).
  - 113) R.A. Webb, R.F. Voss, G. Grinstein, and P.M. Horn, "Magnetic field behavior of a Josephson-Junction array: Two-dimensional flux transport on a periodic substrate", Phys. Rev. Lett. 51 690 (1983).
  - 114) M. Tinkham, D.W. Abraham, and C.J. Loff, "Periodic flux dependence of the resistive transition in two-dimensional superconducting arrays", Phys. Rev. B 28 6578 (1983).
  - 115) 鈴木, 村上, 稲村「RF スパッタ法によるBa Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>超伝導薄膜の作製」真空 24 67 (1981).
  - 116) H. Matsunami, M. Suzuki, M. Ishida, and T. Tanaka, "Preparation of PLZT thin films by RF sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. 15 1163 (1976).
  - 117) M. Ishida, H. Matsunami, and T. Tanaka, "Preparation of ferroelectric PLZT thin films by rf sputtering", J. Appl. Phys. 48 951 (1977).



- 118) R.J. Gnaeeder, Jr., "Some calculations of the thickness distribution of films deposited from large area sputtering sources", J. Vac. Sci. Tech. 6 355 (1969).
- 119) M. Ishida, S. Tsuji, K. Kimura, H. Matsunami, and T. Tanaka, "Epitaxial growth of ferroelectric PLZT [(Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>] thin films", J. Cryst. Growth 45 393 (1978).
- 120) E.K. Muller, B.J. Nicholson and G.L.E. Turner, "The epitaxial vapor deposition of perovskite materials", J. Electrochem. Soc., 110 969 (1963).
- 121) Y. Hidaka, M. Suzuki, T. Murakami, T. Inamura, "Effect of a lead oxide annealing atmosphere on the superconducting properties of BaPb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> sputtered films", Thin Solid Films 106 311 (1983).
- 122) A.W. Sleight, "Superconductive barium-lead-bismuth oxides", United States Patent 3932315 Appl. Sept. 24, 1974, Publ. Jan. 13, 1976.
- 123) T. Sakudo, H. Uwe, T. Fujiwara, J. Fujita, and J. Shiozawa, "Composition dependence of the superconductivity in (Ba,Sr)(Pb,Bi)O<sub>3</sub>", Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984).
- 124) P.W. Anderson, K.A. Muttalib, and T.V. Ramakrishnan, "Theory of the "universal" degradation of T<sub>c</sub> in high-temperature superconductors", Phys. Rev. B 28 117 (1983).
- 125) M. Suzuki, Y. Enomoto, T. Murakami, and T. Inamura, "Preparation and properties of superconducting BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films by sputtering", J. Appl. Phys. 53 1622 (1982).
- 126) T.M. Rice, "BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> - An example of the strong coupling limit of superconductivity ?", in Superconductivity in magnetic and exotic materials, edited by T. Matsubara and A. Kotani (Springer Verlag, Berlin, 1984) p.178.
- 127) A.H. Kahn and A.J. Leyendecker, "Electronic energy bands in strontium titanate", Phys. Rev. A135 1321 (1964).
- 128) L.F. Mattheiss, "Energy bands for KNiF<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, KMoO<sub>3</sub>, and KTaO<sub>3</sub>", Phys. Rev. B6 4718 (1972).
- 129) L.F. Mattheiss, "Effect of 110°K phase transition on the SrTiO<sub>3</sub> conduction bands", Phys. Rev. B6 4740 (1972).
- 130) J.I. Pankove, Optical process in semiconductors (Prentice-Hall Inc., Engelwood Cliffs, New Jersey, 1971) p.67.
- 131) M. Suzuki and T. Murakami, "Superconducting BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films by rf magnetron sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. 22 1794 (1983).
- 132) M. Suzuki and T. Murakami, "Epitaxial growth of superconducting

- BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films", J. Appl. Phys. 56 2330 (1984).
- 133) M. Suzuki, T. Murakami, and T. Inamura, "Preparation of superconducting BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films by rf sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. 19 L231 (1980).
  - 134) Y. Enomoto, M. Suzuki, T. Murakami, T. Inukai, and T. Inamura, "Observation of grain boundary Josephson current in BaPb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> films", Jpn. J. Appl. Phys. 20 L661 (1981).
  - 135) P.W. Anderson, "Model for the electronic structure of amorphous semiconductors", Phys. Rev. Lett. 34 953 (1975).
  - 136) A. Balzarotti, A.P. Menushenkov, N. Motta, and J. Purans, "EXAFS of the superconducting oxides BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>", Solid State Commun. 49 887 (1984).
  - 137) N.F. Mott and E.A. Davis, Electronic process in non-crystalline materials, 2nd edition (Clarendon Press, Oxford, 1979) p.32.
  - 138) E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello, and T.V. Ramakrishnan, "Scaling theory of localization: absence of quantum diffusion in two dimensions", Phys. Rev. Lett. 42 673 (1979).
  - 139) C. Schlenker, S. Ahmed, R. Buder, and M. Gourmala, "Metal-insulator transition and phase diagram of (Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>)<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: electrical, calorimetric, magnetic and EPR studies", J. Phys. C 12 3503 (1979).
  - 140) 田中, 北沢, 谷, 「Ba Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> O<sub>3</sub> の超伝導機構の研究」, 東京大学工学部総合試験所年報第41巻 (1982)p. 131
  - 141) 森脇, 鈴木, 村上, "BPB 薄膜における酸素イオン注入効果" 1984 年秋応用物理学会
  - 142) D.E. McCumber, "Effect of ac impedance of dc voltage-current characteristics of superconductor weak-link junctions", J. Appl. Phys. 39 3113 (1968).
  - 143) A.F. Hebard and J.M. Vandenberg, "Role of clusters in the approach to localization of Josephson-coupled granular lead films", Phys. Rev. Lett. 44 50 (1980).
  - 144) A.F. Hebard and A.T. Fiory, "Evidence for the Kosterlitz-Thouless Transition in thin superconducting aluminum films", Phys. Rev. Lett. 44 291 (1980).
  - 145) A.T. Fiory, A.F. Hebard, and W.I. Glaberson, "Superconducting phase transition in indium/indium-oxide thin-film composites", Phys. Rev. B 28 5075 (1983).
  - 146) F.A. Padovani, "The voltage-current characteristic of metal-semiconductor contacts", in Semiconductors and Semimetals Vol7, edited by R.K. Willardson and A.C. Beer (Academic Press, New York

- 1971) p.75.
- 147) G. Landwehr and P. Handler, "Galvanomagnetic properties of grain boundaries in germanium bicrystals from 1.25 to 240 K", J. Phys. Chem. Solid
  - 148) J.W. Conley and G.D. Mahan, "Tunneling spectroscopy in GaAs", Phys. Rev. 161 681 (1967).
  - 149) M. Simmonds and W.H. Parker, "Thermal fluctuation in superconducting weak links", Phys. Rev. Lett. 24 876 (1970).
  - 150) V. Ambegaokar and A. Baratoff, "Tunneling between superconductors", Phys. Rev. Lett. 10 486 (1983), Phys. Rev. Lett. 11 104 (1963).
  - 151) R.F. Gasparovic, B.N. Taylor, and R.E. Eck, "Temperature dependence of the superconducting energy gap of Pb", Solid State Commun. 4 59 (1966).
  - 152) A.C. Scott and W.J. Johnson, "Internal flux motion in large Josephson junctions", Appl. Phys. Lett. 14 316 (1969).
  - 153) T.V. Rajeevakumar, L.M. Geppert, and J.T. Chen, "Critical conditions of flux flow in long Josephson tunnel junctions", J. Appl. Phys. 51 2744 (1980).
  - 154) W.L. McMillan, "Tunneling model of the superconducting proximity effect", Phys. Rev. 175 537 (1968).
  - 155) A. Matsuda, T. Inamura, and H. Yoshikiyo, "Study of Nb-based Josephson tunnel junctions", J. Appl. Phys. 51 4310 (1980).
  - 156) J. Vrba and S.B. Woods, "Tunneling into weakly coupled films of aluminum and tin in proximity", Phys. Rev. B 3 2243 (1971).
  - 157) S. Greenwood and H.J. Smith, "Study of superconducting proximity effects by Josephson tunneling", Can. J. Phys. 49 1350 (1971).
  - 158) A. Gilbert, C. Van Haesendonck, L. Van den dries and Y. Bruynseraede, "Temperature dependence of the maximum dc Josephson current in superconducting proximity junctions", Solid State Commun. 31 109 (1979).
  - 159) A. Davidson and C.C. Tsuei, "Artificially inhomogeneous two dimensional Josephson tunnel junction array", Physica B 108 1243 (1981).
  - 160) T.F. Finnegan and S. Wahlsten, "Observation of coherent microwave radiation emitted by coupled Josephson junctions", Appl. Phys. Lett. 21 541 (1972).
  - 161) V. Ambegaokar and M.A. Arai, "Thermal fluctuations and the phase locking of two nearby Josephson junctions", Appl. Phys. Lett. 39 763 (1981).

- 162) L.G. Neumann, Y.D. Dai, and Y.H. Kao, "Quasiparticle-induced coupling effects between two superconducting weak links", Appl. Phys. Lett. 39 648 (1981).
- 163) D.W. Jillie, J.E. Lukens, and Y.H. Kao, "Observation of microwave synchronization of thin film microbridge arrays", IEEE Trans. Mag. MAG-13 671 (1975).
- 164) D.R. Tilly, "Superradiance in arrays of superconducting weak links", Phys. Lett. 33 A 205 (1970).
- 165) Y. Enomoto, M. Suzuki, T. Murakami, and T. Inamura, "New Phenomena in grain boundary Josephson network of  $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$  films", Jpn. J. Appl. Phys. 21 L384 (1982).
- 166) R.L. Kautz and G. Costabile, "A Josephson voltage standard using a series array of 100 junctions", IEEE Trans. Mag. MAG-17 780 (1981).
- 167) S.S. Pei, "Logic delays of 5- $\mu\text{m}$  current-switched Josephson junction gates", Appl. Phys. Lett. 40 739 (1982).
- 168) K. Moriwaki, M. Suzuki, and T. Murakami, "Electromagnetic coupling effects in  $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$  two-dimensional Josephson tunnel junction arrays", Jpn. J. Appl. Phys. 23 L231 (1984).
- 169) E.F. Kaelble, Handbook of X-ray: for diffraction, emission, absorption and microscopy, (McGraw-Hill, New York 1967).
- 170) Y. Hidaka, M. Suzuki, and T. Murakami, "Observation of grain boundary structure in superconducting oxide films", Proceedings of the 6th International Meeting on Ferroelectricity, Kobe, Japan, 1985 (to be published).

## 研究発表リスト

- (1) H. Matsunami, M. Suzuki, M. Ishida, and T. Tanaka, "Preparation of PLZT thin films by RF sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. 15 1163 (1976).
- (2) M. Suzuki, "A.C. hopping conduction in Mn-Co-Ni-Cu complex oxide semiconductors with spinel structure", J. Phys. Chem. Solids 41 1253 (1980).
- (3) M. Suzuki, T. Murakami and T. Inamura, "Superconductivity in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ ", Jpn. J. Appl. Phys. 19 L72 (1981).
- (4) M. Suzuki, T. Murakami and T. Inamura, "Preparation of superconducting  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  thin films by rf sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. 19 L231 (1981).
- (5) 鈴木, 村上, 稲村, 「RFスパッタ法による  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  超伝導薄膜の作製」 真空 24 19 (1981).
- (6) M. Suzuki, Y. Enomoto, T. Murakami, and T. Inamura, "Thin film preparation of superconducting perovskite-type oxides by rf sputtering", Proc. 3rd Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto 1981, Jpn. J. Appl. Phys. 20 Suppl. 20-4 p.13.
- (7) Y. Enomoto, M. Suzuki, T. Murakami, T. Inukai, and T. Inamura, "Observation of grain boundary Josephson current in  $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$  films", Jpn. J. Appl. Phys. 20 L661-L664 (1981).
- (8) T. Inamura, T. Murakami, T. Inukai, Y. Enomoto and M. Suzuki, "New materials for Josephson junction devices", Proc. 13th Conf. on Solid State Devices, Tokyo 1981, Jpn. J. Appl. Phys. 21 Suppl. 21-1 p.313.
- (9) M. Suzuki, Y. Enomoto, T. Murakami, and T. Inamura, "Preparation and Properties of superconducting  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  thin films by sputtering", J. Appl. Phys. 53 1622 (1982).
- (10) A. Katsui and M. Suzuki, "Single crystal growth of  $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi})\text{O}_3$  from molten KCl solvent", Jpn. J. Appl. Phys. 21 L157 (1982).
- (11) M. Ito, Y. Enomoto, M. Suzuki, T. Murakami and T. Inamura, "Hysteresis loop in current-voltage curve for  $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$  Josephson junction array in a microwave field", Jpn. J. Appl. Phys. 21 L375 (1982).
- (12) Y. Enomoto, M. Suzuki, T. Murakami and T. Inamura, "New phenomena in grain boundary Josephson junction networks of  $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$  films", Jpn. J. Appl. Phys. 21 L384 (1982).

- (13) M. Suzuki, Y. Enomoto, T. Murakami, and T. Inamura, "Temperature dependence of maximum dc Josephson current through grain boundary junctions in  $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$  films", Jpn. J. Appl. Phys. 21 L437 (1982).
- (14) M. Suzuki and T. Murakami, "Effect of substitution in perovskite-type oxide superconductor", Proc. 4th Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto 1983, Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) Suppl.22-2 p.57.
- (15) M. Suzuki and T. Murakami, "Superconducting  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  thin films by RF magnetron sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. 22 1794 (1983).
- (16) M. Suzuki, Y. Enomoto, and T. Murakami, "Study on grain boundary Josephson junctions in  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  thin films", J. Appl. Phys. 56 2083 (1984).
- (17) M. Suzuki and T. Murakami, "Epitaxial growth of superconducting  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  thin films", J. Appl. Phys. 56 2330 (1984).
- (18) K. Moriwaki, M. Suzuki, and T. Murakami, "A novel discrete current behavior in the current-voltage curve for superconducting  $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$  films", Jpn. J. Appl. Phys. 23 L115 (1984).
- (19) K. Moriwaki, M. Suzuki, and T. Murakami, "Electromagnetic coupling effects in  $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$  two-dimensional Josephson junction arrays", Jpn. J. Appl. Phys. 23 L181 (1984).
- (20) Y. Enomoto, M. Suzuki, and T. Murakami, "Highly sensitive optical detector using superconducting oxide  $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$  (BPB)", Jpn. J. Appl. Phys. 23 L333 (1984).
- (21) M. Suzuki and T. Murakami, "Effect of oxygen vacancies on carrier localization in  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ", Solid State Commun. 53 691 (1985).







